



Dissociation des hydrates de méthane sédimentaires - Couplage transfert de chaleur / transfert de masse

Nicolas Tonnet

► To cite this version:

Nicolas Tonnet. Dissociation des hydrates de méthane sédimentaires - Couplage transfert de chaleur / transfert de masse. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT: . tel-00326878

HAL Id: tel-00326878

<https://theses.hal.science/tel-00326878>

Submitted on 6 Oct 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 457 GP

THESE
présentée par

Nicolas TONNET

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : **Génie des Procédés**

DISSOCIATION DES HYDRATES DE METHANE SEDIMENTAIRES
COUPLAGE TRANSFERT DE CHALEUR /
TRANSFERT DE MASSE

Soutenue à l'ENSM-SE le 4 Décembre 2007

Membres du jury

Président :	Daniel BROSETA	Professeur, CNRS-LFC, Université de Pau
Rapporteurs :	Werner KUHS	Professeur, Université de Göttingen
	Denis FLICK	Professeur, INRA Paris Grignon
Examineur :	Laurent JEANNIN	Ingénieur IFP, Rueil Malmaison
Directeur de thèse :	Jean-Michel HERRI	Professeur, Ecole des Mines de St Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSE	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0 Professeur classe exceptionnelle
 PR 1 Professeur 1^{ère} classe
 PR 2 Professeur 2^{ème} classe
 MA(MDC)Maître assistant
 DR (DR1) Directeur de recherche
 Ing. Ingénieur
 MR(DR2) Maître de recherche
 CR Chargé de recherche
 EC Enseignant-chercheur
 ICM Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
 G2I Génie Industriel et Informatique
 CMP Centre de Microélectronique de Provence
 CIS Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Difficile de faire plus dur exercice que ces remerciements (cela expliquera en partie pourquoi je ne les écris que 6 mois après ma soutenance). Difficile de résumer en quelques lignes voire d'énumérer ceux qui m'ont permis d'en arriver là, qui ont fait de mon quotidien au laboratoire un fort agréable souvenir et qui me resteront pour toujours en mémoire quelque endroit où je puisse être. Sachez que ces remerciements vont bien au-delà de ces quelques lignes !

Sans sujet de recherche, pas de thèse, cela va s'en dire ! Cette affirmation passe sous silence l'importance du directeur de thèse avant même l'intérêt pour un sujet bien précis. Cette aventure commence avant tout par la rencontre avec un personnage qui réussit à motiver, à transmettre son enthousiasme, à écouter les autres pour les laisser libre de leur choix et à les accompagner selon leurs désirs au cours de ces trois années (et ce n'est pas la chose la plus aisée). Sans directeur de thèse à l'écoute, humaniste et enthousiaste, pas de thèse non plus ! Un immense merci à toi Jean-Michel pour tout ce que tu as pu m'apporter scientifiquement et humainement.

Je tenais également à remercier mon second directeur de thèse « à temps partiel » Frédéric GRUY pour les conseils qu'il a pu me donner principalement en début de thèse sur la partie modélisation. Les conseils ainsi que les critiques constructives qu'il a pu me faire m'ont permis de ne pas perdre confiance et de ne pas me sentir esseulé au cours de cette période de débogage du code de calcul.

Un grand merci aux membres du jury d'avoir accepté cette tâche et d'avoir pris le temps de lire en détail ce manuscrit. Je souhaite remercier particulièrement mes deux rapporteurs Werner KUHS et Denis FLICK pour leur travail, toutes les remarques qu'ils ont pu me faire, la qualité et la précision de leurs rapports qui m'ont permis de faire une autocritique constructive. Merci à Daniel BROSETA d'avoir accepté le rôle de président de jury ainsi qu'à Laurent JEANNIN.

Novice à mon arrivée dans l'art de penser une expérience, de la monter et de mener correctement des expériences, j'ai dû en embêter plus d'un pour mener à bien toutes ces étapes. Nos trois mousquetaires de l'équipe hydrate Alain LALLEMAND, Richard DROGO et Fabien CHAUVY ont toujours été là pour répondre à mes questions, me fabriquer une

petite pièce et me guider vers les bonnes voies technologiques. Au-delà de cet aspect scientifique, ils m'ont toujours accueilli chaleureusement et je garderai un très bon souvenir de tous les bons moments passés en leur compagnie dans et hors du laboratoire.

En parallèle des activités de recherche, j'ai eu la possibilité de m'investir dans plusieurs activités d'enseignement. Je voulais remercier Jean-Pierre BIGOT et Michel CURNIL pour les quelques cours partagés et la confiance qu'ils m'ont accordée pour me confier ces enseignements. Votre expérience aura été extrêmement enrichissante et bénéfique pour moi et le sera encore pour les années à venir.

On passe énormément de temps dans un laboratoire pendant une thèse et heureusement de nombreuses personnes ont été là pour agrémenter tous ces instants de petits moments de détente et de franche rigolade. Merci beaucoup à Ana, Sandra, Duc, Assane, Fabien, Myriam, Kamal, Andrée-Aimée, Hung, les deux Guillaume, Frédéric, Junior, Willy, Florence, Johan, Jérôme, Amina, Mialy pour ces moments passés avec vous, pour tous ces cafés et ces petits plats partagés.

Je voulais remercier particulièrement celui qui a occupé le bureau voisin et qui m'a permis de passer de nombreuses étapes, de sacrément décompresser dans les moments de stress et de passer des soirées réunionnaises inoubliables. Merci à toi Luc pour ta bonne humeur communicative et pour ton amitié.

Impossible de laisser de côté tous les bons moments passés dans ce bureau avec mes deux voisins successifs : merci Olivier pour ta sympathie, ta simplicité, ta curiosité qui ont fait de ces premiers mois à Saint-Etienne une sacrée aventure et qui m'a permis de découvrir un sacré personnage. Merci Will pour toutes les discussions partagées et de m'avoir supporté durant les derniers mois de ma thèse.

Enfin, je tenais à remercier toutes les personnes extérieures au laboratoire que j'ai pu rencontrer à Saint-Etienne et qui ont également participé à mon équilibre (moral et physique) au cours de ces trois années ainsi que tous les amis répartis un peu partout en France qui m'ont toujours accueilli quand j'ai voulu m'évader quelques jours.

Je terminerai par celle sans qui la rédaction n'aurait pas été aussi sympa, sans qui la motivation n'aurait pas été aussi importante, sans qui la volonté de continuer cette aventure n'aurait pas été aussi forte, sans qui tout simplement ma vie ne serait pas ce qu'elle est.

Merci à toi !

Introduction

Au cours des trois dernières décennies du XX^{ème} siècle, les fonds océaniques ont donné lieu à de nombreuses découvertes: sources chaudes précipitant des sulfures massifs et soutenant une biomasse importante, communautés chimiotrophes tirant leur énergie d'événements sulfureux, méthaniques ou ammoniacés, hydrates de gaz, etc. Une vive attention s'est portée sur ces hydrates de gaz afin de comprendre leur formation, leur rôle environnemental et de maîtriser leur éventuelle exploitation. La majeure partie des hydrates de gaz présents à l'état naturel sont des hydrates de méthane, sujets de toutes les convoitises mais aussi de toutes les craintes.

Où trouve-t-on les hydrates de méthane ?

Les hydrates de méthane sont thermodynamiquement stables à faible température (généralement inférieure à 15°C) et forte pression (de l'ordre de quelques MPa). Ces conditions sont celles de l'offshore profond pour les marges continentales situées à moyenne ou basse latitude, la marge atlantique de l'Europe ou de l'Afrique remplissant ces conditions (au-delà de 300 mètres de profondeur d'eau). La zone de stabilité des hydrates se situe donc du fond de la mer jusqu'à une profondeur maximale dans les sédiments dictée principalement par les conditions de température ambiantes. Au-delà de cette profondeur maximale, la température est trop élevée (à cause de la chaleur géothermique) pour autoriser la formation et la préservation des hydrates. Ainsi, les hydrates de gaz sont presque toujours rencontrés dans les 500 premiers mètres sédimentaires sous le fond de la mer. Ils ont été mis en évidence lors de nombreux forages du programme de forage scientifique international ODP (Ocean Drilling Program).

En dehors des marges continentales, les hydrates de méthane sont également présents dans les pergélisols, c'est-à-dire dans cette couche du sol gelée en permanence, même durant les périodes de dégel en surface. Le grand volume de matières organiques terrestres accumulées dans les sols est transformé en méthane biogénique qui, au contact de l'eau est piégé dans des hydrates. Les pressions y sont faibles, mais la température très froide, bien au-dessous de 0°C.

Les hydrates de méthane et le climat

Le réchauffement de la surface planétaire, qui a commencé il y a déjà quelques années et qui risque de s'amplifier à l'avenir, va également se propager vers le fond de l'océan. Lorsque l'élévation de température se sera propagée jusqu'à la zone de stabilité des hydrates, une partie de ceux-ci se dissociera et libérera le méthane qui partira dans l'atmosphère. En libérant de grandes quantités de méthane (vingt fois plus nocif que le dioxyde de carbone), la déstabilisation thermique des hydrates présents dans les sédiments marins pourrait donc jouer

un rôle fondamental dans les changements climatiques globaux. Toutes les périodes de réchauffement climatique depuis 60 000 ans ont été marquées par des teneurs atmosphériques en méthane élevées.

Futur source d'énergie ?

Ces poches de gaz constituent un fabuleux trésor énergétique: deux fois l'équivalent en méthane des réserves connues de charbon, pétrole et gaz réunis. Le service géologique américain (USGS) a en effet récemment estimé à 20 milliards de km³ la quantité de méthane présente sous forme d'hydrate dans les fonds marins et les sols gelés arctiques. Cette estimation demande toutefois à être confrontée à des observations de terrain encore trop limitées. Et avant toute idée d'exploitation, il est important de mieux déterminer la répartition et le comportement de ces hydrates.

La fusion des hydrates pour produire du gaz entraîne des mouvements de fluide importants ainsi que des effets thermiques tout aussi importants dans les champs hydratifères. Pour évaluer la productibilité de tels champs, il s'agit d'étudier les transferts thermiques et massiques dans ceux-ci à partir de mesures de laboratoire. La principale difficulté consiste à prendre en compte la(es) frontière(s) mobile(s) entre le solide qui fond et le reste du sédiment. La dissociation de ce composé amène donc le système à se modifier au cours du temps (morphologiquement). Etant en présence d'un milieu poreux, des gradients de pression peuvent apparaître en son sein et perturber la cinétique de dissociation: il est donc capital de prendre en compte l'écoulement des fluides (eau+gaz dissous, gaz libre) dans ce milieu poreux.

Dans ce travail, un modèle numérique 2D de dissociation des hydrates de méthane sédimentaires couplant transfert thermique et transfert de masse est développé. Une conductivité thermique globale du système est introduite, de même qu'une perméabilité locale variant selon la quantité d'hydrates dans le sédiment. Le couplage dans ce modèle nécessite la prise en compte des équations de conservation de la matière et de conservation énergétique pour décrire pleinement l'évolution du système et tenir compte des principaux phénomènes intervenants tels que les transferts thermiques au cœur du sédiment, les écoulements de fluide dans le milieu poreux, la cinétique de dissociation de l'hydrate de méthane ainsi que la dissolution du méthane dans la phase liquide.

Les résultats numériques obtenus permettent de visualiser l'évolution dans le temps de la frontière de dissociation et des gradients au sein du milieu poreux. Ces résultats ont abouti au dimensionnement d'une expérience de dissociation de carottes sédimentaires partiellement saturées en hydrates de méthane.

Cette deuxième étape de l'étude va nous permettre de développer un appareillage de formation et de dissociation des hydrates de méthane sédimentaires et d'avoir un second point de vue sur la dissociation des hydrates de méthane sédimentaires.

Le dispositif expérimental, composé de zones préalablement remplies de sable mouillé dans lesquelles nous formons puis dissociions des hydrates de méthane, permet un suivi de l'évolution des gradients de pression et de température au cours du temps. Un appareillage spécifique a dû être pensé et mis au point dans le but de séquestrer le sédiment dans une zone bien définie tout en permettant les écoulements de fluide et la mesure de la température et de la pression au sein de celui-ci. Afin d'appréhender l'impact du sédiment sur les mécanismes régissant cette réaction, différentes populations de grains seront utilisées telles que du sable et des microbilles de verre de différentes tailles. La cinétique de dissociation des hydrates est également étudiée grâce à l'introduction d'une électrovanne et de ballasts permettant une dissociation à pression constante. Ce type de dissociation permet un contrôle assez fin de son initiation.

Un protocole expérimental de formation et de dissociation d'hydrates de méthane au sein des carottes sédimentaires est présenté: il permet une formation reproductible et conséquente d'hydrates de méthane au sein d'une matrice sédimentaire, le suivi de la cinétique de dissociation et de l'évolution des grandeurs macroscopiques du système (température, pression). Une étude paramétrique est effectuée afin de mettre en évidence les facteurs clés de la dissociation des hydrates de méthane dans un milieu poreux et d'observer les différents régimes de dissociation existants. Différentes courbes de suivi de la pression, de la température ainsi que de l'état d'avancement de la réaction de dissociation seront présentées afin de mettre en lumière les différents comportements éventuels.

Afin de valider ces deux approches de la réaction de dissociation, une discussion sera menée à la fin de ce manuscrit sur la compatibilité des résultats expérimentaux et numériques et une autocritique des choix effectués sera établie.

Nous présentons donc une vision globale de la dissociation des hydrates de méthane dans un milieu poreux partiellement saturée selon deux points de vue bien distincts: une vision « numérique » avec un modèle à l'appui et une « expérimentale » avec des résultats de dissociation.

Table des matières

Liste des figures	xxvii
Liste des tableaux	xxi
Liste des images	xxiii
Nomenclature	xxv
I BIBLIOGRAPHIE	1
1 Les hydrates de gaz	3
1.1 Fondamentaux	3
1.1.1 Structure des hydrates	3
1.1.1.1 Clathrates et hydrates	3
1.1.1.2 Les cavités	4
1.1.1.3 Les structures	4
1.1.2 Compétition entre structures	5
1.2 Propriétés thermodynamiques	7
1.2.1 Masse volumique de l'hydrate	10
1.2.2 Fugacité du gaz	11
1.2.3 Conductivité thermique	14
1.2.4 Chaleur de dissociation des hydrates	14
1.2.5 Capacité calorifique	15
1.2.6 Système eau liquide et gaz dissous	15
1.2.6.1 Solubilité du méthane	15
1.2.6.2 Diffusivité moléculaire du méthane dissous	16
1.3 Cinétique des hydrates	17
1.3.1 Mécanismes de formation	17
1.3.2 Modèles cinétiques	19
1.4 Protocoles et appareillages expérimentaux	22
1.4.1 Formation des hydrates	22
1.4.1.1 Formation en phase <i>bulk</i>	22
1.4.1.2 Formation au cœur d'une matrice sédimentaire	23
1.4.2 Dissociation des hydrates	25
1.4.2.1 Dissociation en phase <i>bulk</i>	25
1.4.2.2 Dissociation au cœur d'un sédiment	26
2 Les écoulements dans les milieux poreux	31
2.1 Les milieux poreux	31
2.1.1 Les milieux poreux naturels	31
2.1.2 Les milieux poreux artificiels	32
2.2 Caractérisation des milieux poreux	32

2.2.1	La porosité	32
2.2.2	L'aire spécifique	33
2.2.3	La saturation	33
2.3	Loi de Darcy	34
2.4	Ecoulements diphasiques	35
2.5	Modèles de perméabilités	36
2.5.1	Modèle de Carman-Kozeny (Kozeny, 1927)	37
2.5.2	Corrélation pour un empilement de sphères	37
2.5.3	Limites de ces modèles	38
2.6	Conductivités thermiques	38
2.6.1	Modèle arithmétique	39
2.6.2	Modèle harmonique	39
2.6.3	Modèle géométrique	39
3	Les modèles de dissociation des hydrates sédimentaires	41
II	PARTIE NUMERIQUE.....	57
4	Modèle numérique	59
4.1	Système physique	59
4.1.1	Description du système	59
4.1.2	Interactions	60
4.2	Paramètres	61
4.2.1	Phases et composants	61
4.2.1.1	Composition des phases	61
4.2.1.2	Densité	61
4.2.1.3	Facteur de compressibilité	62
4.2.1.4	Viscosité	62
4.2.1.5	Dissolution et diffusion du méthane	63
4.2.2	Structure	64
4.2.2.1	Porosité	64
4.2.2.2	Conductivité thermique	64
4.2.3	Energie interne et enthalpie	65
4.2.4	Ecoulement et perméabilité	67
4.2.5	Cinétique de dissociation	69
4.3	Système d'équations	70
4.3.1	Equations principales	70
4.3.2	Conditions aux limites	72
4.4	Résolution numérique	73
4.4.1	Gestion des variables et discrétisation	74
4.4.2	Méthode itérative	76
5	Résultats numériques	79
5.1	Phénomène de dissociation des hydrates sédimentaires	79
5.1.1	Géométrie et présentation des résultats	79
5.1.2	Exemple de dissociation d'une carotte sédimentaire	80
5.2	Etude numérique de la dissociation	83
5.2.1	Dissociation à cœur rétrécissant	83
5.2.2	Impact du milieu poreux	87
5.2.3	Cinétique de dissociation de la carotte sédimentaire	92
5.2.3.1	Transfert de chaleur et conductivité thermique	92
5.2.3.2	Transfert de masse et perméabilité	94
5.2.3.3	Transition transfert de chaleur / transfert de masse	96

III PARTIE EXPERIMENTALE..... 99

6 Appareillage expérimental	101
6.1 Système expérimental	101
6.1.1 Gaz	101
6.1.2 Eau	101
6.1.3 Sédiment	102
6.1.3.1 Type, composition et granulométrie	102
6.1.3.2 Densité	104
6.1.3.3 Porosité	105
6.1.3.4 Saturation en eau	105
6.1.3.5 Conductivité thermique	105
6.2 Appareillage	106
6.2.1 Description du dispositif	106
6.2.1.1 Vue globale	106
6.2.1.2 Zones sédimentaires	109
6.2.2 Instrument de mesure	111
6.2.2.1 Pression	111
6.2.2.2 Température	112
6.2.2.3 Interface LABVIEW	112
7 Protocole expérimental	113
7.1 Description générale	113
7.1.1 Préparation	113
7.1.2 Formation d'hydrates de méthane	114
7.1.3 Dissociation d'hydrates	115
7.1.3.1 Dissociation par réchauffage	116
7.1.3.2 Dissociation par dépressurisation	116
7.2 Paramètres opératoires	117
7.2.1 Perméabilité absolue du sédiment	117
7.2.2 Conductivité thermique	117
7.2.3 Saturation en eau	117
7.2.4 Conditions de dissociation	118
7.2.4.1 Température de la paroi externe des carottes	118
7.2.4.2 Pression de dissociation	118
8 Résultats expérimentaux	121
8.1 Réglage des paramètres	121
8.1.1 Quantité d'eau dans le sédiment	121
8.1.2 Température des cryostats	122
8.1.3 Renouvellement de la matrice sédimentaire	122
8.1.4 Traitement des données expérimentales	123
8.2 Formation des hydrates sédimentaires	123
8.3 Dissociation des hydrates de méthane sédimentaires	127
8.3.1 Recueil et expérience "type"	127
8.3.2 Etude paramétrique	131
8.3.2.1 La force motrice, ΔP Moteur	131
8.3.2.2 Influence de la température des parois (et température initiale)	133
8.3.2.3 Rôle de la conductivité thermique	133
8.3.2.4 Transfert limitant: transfert radial ou longitudinal ?	135

8.3.2.5 Gradients de pression: mythe ou réalité ?	136
8.3.2.6 <i>Quid</i> des gradients de température ?	142
8.3.2.7 Influence de la saturation en eau initiale S_w^{init} du sédiment sur la cinétique	148
8.3.2.8 Influence de la perméabilité absolue K_0 du sédiment	152
8.3.2.9 Influence de la glace	156
IV DISCUSSION.....	159
9 Modèle / Expérience	161
9.1 Gradients de pression	161
9.2 Cinétique de dissociation	164
9.3 Limites du modèle	168
CONCLUSION.....	169
1 Résumé	171
2 Perspectives	173
ANNEXES.....	175
Annexe A – Discrétisation et méthode itérative	177
A.1 Méthode de discrétisation	177
A.1.1 Blocs et mailles	177
A.1.2 Discrétisation des équations	177
A.1.2.1 Terme flux	179
A.1.2.2 Terme source	180
A.2 Méthode itérative	182
A.2.1 Présentation générale	182
A.2.2 Conditionnement et préconditionnement	183
A.2.2.1 Rappel	183
A.2.2.2 Méthode de préconditionnement	183
Annexe B – Post-traitement des données expérimentales	185
B.1 Impact des zones mortes	185
B.2 Méthode de correction	186
Références	189

Liste des figures

Figure 1.1 – Différentes structures des hydrates	6
Figure 1.2 – Diagramme de phase pour les composés non condensables	9
Figure 1.3 – Diagramme de phase de l'hydrate de méthane	10
Figure 1.4 – Descriptif de la phase <i>bulk</i> la dissociation	18
Figure 1.5 – Principe de dissociation sur la courbe d'équilibre de l'hydrate de méthane	19
Figure 1.6 – Appareillage de (Kono et al. ,2002) pour l'étude de la cinétique de formation et de dissociation des hydrates de méthane	24
Figure 1.7 – (a) Volume de gaz produit, (b) Avancée du front de dissociation (Yousif et al. ,1991) ..	27
Figure 1.8 – Appareillage de (Kneafsey et al. ,2006) pour la dissociation des hydrates de méthane ...	29
Figure 1.9 – Pression et température au cours de la dissociation (Kneafsey et al. ,2006).....	29
Figure 2.1 – Perméabilités relatives en fonction de la saturation en eau.....	36
Figure 2.2 – Zone morte dans un milieu poreux	38
Figure 3.1 – (a) Saturation en hydrate dans la carotte à différents instants, (b) Evolution de la perméabilité absolue K au cours de la dissociation (Yousif et al. ,1991)	46
Figure 3.2 – Production de gaz au cours de la dissociation (Yousif et al. ,1991)	46
Figure 3.3 – Distribution de la saturation en hydrate et de la température au bout de 300 jours dans le réservoir (Hong et al. ,2005).....	51
Figure 3.4 – (a) Production de gaz selon la conductivité thermique k_c , (b) Production de gaz selon la perméabilité absolue K de la roche (Hong et al. ,2005).....	52
Figure 3.5 – Perméabilités absolues locales en fonction de ϕ_e et β (Civan. ,2001)	53
Figure 3.6 – Variation de $t_{1/2}$ avec la température (Sun et al. ,2006).....	55
Figure 3.7 – Variation de $t_{1/2}$ selon les conditions aux bords (Sun et al. ,2006).....	55
Figure 4.1 – Système physique et phénomène de dissociation.....	60
Figure 4.2 – Interactions entre phases	60
Figure 4.3 – Evolution de la perméabilité absolue locale K en fonction de la saturation S_h ($\phi = 0,37$)	68
Figure 4.4 – Modèles de perméabilités relatives	69
Figure 4.5 – Frontières du système.....	73
Figure 4.6 – Interface entre deux cellules voisines I et J.....	75
Figure 4.7 – Maillage adaptatif du domaine d'étude.....	75
Figure 4.8 – Algorithme de calcul du vecteur solution et de permutation des variables primaires.....	76
Figure 4.9 – Algorithme GMRES avec préconditionnement à gauche (Saad. ,2000).....	78
Figure 5.1 – (a) Géométrie de la carotte sédimentaire, (b) Carotte et parois	79
Figure 5.2 – Plan de présentation des résultats des simulations numériques	80
Figure 5.3 – Etat du système à $t = 30$ s (a) Pression, (b) Température (c) Saturation en hydrates S_h ..	81
Figure 5.4 – Etat du système à $t = 5$ min (a) Pression, (b) Température (c) Saturation en hydrates S_h	82
Figure 5.5 – Etat du système à $t = 15$ min (a) Pression, (b) Température (c) Saturation en hydrates S_h	83
Figure 5.6 – Etat du système à $t = 30$ s (a) Pression, (b) Température.....	84
Figure 5.7 – Saturation en hydrates S_h à $t = 15$ min	84
Figure 5.8 – Etat du système à $t = 5$ min ($K_0 = 1.10^{-12} \text{ m}^2$, $L = 0,5 \text{ m}$) (a) Pression, (b) Température (c) Saturation en hydrates S_h	85
Figure 5.9 – Etat du système à $t = 15$ min ($K_0 = 1.10^{-12} \text{ m}^2$, $L = 1 \text{ m}$) (a) Pression, (b) Saturation en hydrates S_h	86
Figure 5.10 – Etat du système à $t = 30$ s ($K_0 = 1.10^{-12} \text{ m}^2$, $L = 1 \text{ m}$, $S_h^0 = 0,7$) (a) Pression, (b) Température.....	87
Figure 5.11 – Etat du système à $t = 30$ s ($K_0 = 1.10^{-13} \text{ m}^2$, $L = 0,5 \text{ m}$, $S_h^0 = 0,5$, $\Delta P_m = 0,51 \text{ MPa}$) (a) Pression, (b) Température.....	88

Figure 5.12 – Etat du système à $t = 30$ s ($K_0 = 1.10^{-13}$ m ² , $L = 1$ m, $S_h^0 = 0,7$, $\Delta Pm = 0,51$ MPa) (a) Pression, (b) Température (c) Saturation en hydrates S_h	89
Figure 5.13 – Etat du système à différents instants t ($K_0 = 1.10^{-13}$ m ² , $L = 1$ m, $S_h^0 = 0,7$, $\Delta Pm = 0,51$ MPa) (a) Pression, (b) Température, (c) Saturation S_h $t = 5$ min / 15 min / 30 min	90
Figure 5.14 – Etat du système à différents instants t ($K_0 = 1.10^{-13}$ m ² , $L = 1,5$ m, $S_h^0 = 0,7$, $\Delta Pm = 0,51$ MPa) (a) Pression, (b) Température, (c) Saturation S_h $t = 5$ min / 15 min / 45 min	91
Figure 6.1 (a) et (b) – Distributions granulométriques des sédiments (granulomètre MALVERN) ..	104
Figure 6.2 – Schéma de principe du dispositif expérimental	108
Figure 6.3 – (a) Bouchon en téflon initial avec sonde de température à l'extérieur du sédiment, (b) Bouchon en téflon avec pièce téflon supplémentaire et sonde de température pénétrante	111
Figure 6.4 – Caractéristiques de la pièce supplémentaire en téflon	111
Figure 7.1 – Courbes de pression et de température pendant la formation d'hydrates	115
Figure 8.1 – Taux de conversion expérimental de l'eau en hydrates	122
Figure 8.2 – Temps de formation des hydrates de méthane selon la matrice sédimentaire (h) (---- valeur moyenne)	124
Figure 8.3 – Intensité du pic exothermique maximum par rapport à la température de consigne selon la matrice sédimentaire (K) (---- valeur moyenne).....	125
Figure 8.4 – Intensité de la chute de pression maximum selon la matrice sédimentaire (MPa) (---- valeur moyenne)	126
Figure 8.5 – Expérience de dissociation des hydrates (expérience n° 81, microbilles type 1, $S_w^{init} = 0,6$, $P_d = 3,05$ MPa, $T_p = 276$ K).....	130
Figure 8.6 – Evolution de χ au cours du temps selon la force motrice ΔPm appliquée au système (a) sable, (b) silice, (c) type 1, (d) type 2, (e) type 3.....	132
Figure 8.7 – Avancement χ selon la température des parois T_p ($\Delta Pm = 0,5$ MPa, $S_w^{init} = 0,55$, sable)	133
Figure 8.8 – Influence de la conductivité thermique sur la cinétique de dissociation ($S_w^{init} = 0,5$)....	134
Figure 8.9 – Avancement χ au cours du temps pour différentes longueurs de carottes sédimentaires (sable, $S_w^{init} = 0,55$).....	135
Figure 8.10 – Evolution de la pression dans le système au cours de la dissociation pour différents types de sédiment (a) sable, $\Delta Pm = 0,2$ MPa, $S_w^{init} = 0,5$ / (b) silice, $\Delta Pm = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,4$ (c) microbilles de verre type 1, $\Delta Pm = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,5$	137
Figure 8.11 – Evolution de la pression dans le système au cours de la dissociation (microbilles type 2) (a) $\Delta Pm = 0,7$ MPa, $S_w^{init} = 0,35$ / (b) $\Delta Pm = 0,3$ MPa, $S_w^{init} = 0,55$	139
Figure 8.12 – Evolution de la pression dans le système au cours de la dissociation (microbilles type 3) (a) $\Delta Pm = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,7$ / (b) $\Delta Pm = 0,4$ MPa, $S_w^{init} = 0,65$ (c) $\Delta Pm = 0,85$ MPa, $S_w^{init} = 0,425$	140
Figure 8.13 – Evolution de la pression et de la température dans le système au cours de la dissociation pour différents types de sédiment (a) sable, $\Delta Pm = 0,2$ MPa, $S_w^{init} = 0,5$ / (b) silice, $\Delta Pm = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,4$ (c) microbilles de verre type 1, $\Delta Pm = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,5$	143
Figure 8.14 – Evolution de la pression et de la température dans le système au cours de la dissociation (microbilles type 2) (a) $\Delta Pm = 0,7$ MPa, $S_w^{init} = 0,35$ / (b) $\Delta Pm = 0,3$ MPa, $S_w^{init} = 0,55$	144
Figure 8.15 – Evolution de la pression et de la température dans le système au cours de la dissociation (microbilles type 3) (a) $\Delta Pm = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,7$ / (b) $\Delta Pm = 0,4$ MPa, $S_w^{init} = 0,65$ (c) $\Delta Pm = 0,85$ MPa, $S_w^{init} = 0,425$	146
Figure 8.16 – Etat d'avancement de la dissociation au cours du temps selon la saturation initiale en eau S_w^{init} du sédiment (a) sable, $\Delta Pm = 0,8$ MPa (b) silice, $\Delta Pm = 0,55$ MPa (c) silice, $\Delta Pm = 0,4$ MPa (d) microbilles type 1, $\Delta Pm = 0,4$ MPa (e) microbilles type 1, $\Delta Pm = 0,55$ MPa.....	149
Figure 8.17 – Etat d'avancement de la dissociation au cours du temps selon la saturation initiale en eau S_w^{init} du sédiment (microbilles type 2) (a) $\Delta Pm = 0,4$ MPa (b) $\Delta Pm = 0,55$ MPa (c) $\Delta Pm = 0,7$ MPa.....	150

Figure 8.18 – Etat d'avancement de la dissociation au cours du temps selon la saturation initiale en eau S_w^{init} du sédiment (microbilles type 2) (a) $\Delta P_m = 0,4$ MPa, (b) $\Delta P_m = 0,55$ MPa, (c) $\Delta P_m = 0,7$ MPa, (d) $\Delta P_m = 0,85$ MPa	152
Figure 8.19 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ selon la force motrice ΔP_m appliquée à la carotte sédimentaire (min) (a) sable •, (b) silice * (c) microbilles de verre de type 1 ♦	153
Figure 8.20 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ selon la force motrice ΔP_m appliquée à une carotte sédimentaire en microbilles de verre de type 2 (min) (▲ points expérimentaux).....	154
Figure 8.21 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ selon la force motrice ΔP_m appliquée à une carotte sédimentaire en microbilles de verre de type 3 (min) (■ points expérimentaux).....	155
Figure 8.22 – Comparatif de l'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de ΔP_m pour les cinq types de sédiment utilisés (- régression)	156
Figure 8.23 – Etat d'avancement de la dissociation au cours du temps en présence de glace (sable)	157
Figure 8.24 – Etat d'avancement de la dissociation au cours du temps en présence de glace (microbilles type 3, $S_w^{init} = 0,5$)	158
Figure 9.1 – Evolution de la pression dans le sédiment au cours de la dissociation (– pression P_e à une extrémité, – pression P_c au centre de la carotte), $P_d = 3,05$ MPa, $T_p = 276$ K, $L = 5,2$ m, $d = 2$ cm (a) $K_0 = 5.10^{-12}$ m ² , $S_h^0 = 0,4$, $S_w^0 = 0,15$ (b) $K_0 = 5.10^{-11}$ m ² , $S_h^0 = 0,5$, $S_w^0 = 0,2$ (c) $K_0 = 5.10^{-13}$ m ² , $S_h^0 = 0,4$, $S_w^0 = 0,15$	162
Figure 9.2 – Evolution de la pression dans le sédiment au cours de la dissociation $P_d = 3,05$ MPa, $T_p = 276$ K, $K_0 = 5.10^{-12}$ m ² , $S_h^{0,init} = 0,5$, $S_w^{0,init} = 0,2$ (– numérique, -- expérimentale).....	163
Figure 9.3 – Evolution de la pression dans le sédiment au cours de la dissociation $P_d = 3,05$ MPa, $T_p = 276$ K, $K_0 = 5.10^{-13}$ m ² , $S_h^{0,init} = 0,4$, $S_w^{0,init} = 0,15$ (– numérique, --- expérimentale)..	164
Figure 9.4 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, sédiment type 3, $K_0 = 5.10^{-13}$ m ² , $P_d = 3,05$ MPa, $T_p = 276$ K, $S_h^{0,init} = 0,42$, $S_w^{0,init} = 0,13$ (– numérique, – expérimentale)	165
Figure 9.5 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, sédiment type 2, $K_0 = 5.10^{-12}$ m ² , $P_d = 3,2$ MPa, $T_p = 276$ K, $S_h^{0,init} = 0,49$, $S_w^{0,init} = 0,16$ (– numérique, – expérimentale)	165
Figure 9.6 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, silice, $K_0 = 2,5.10^{-11}$ m ² , $P_d = 3,05$ MPa, $T_p = 276$ K, $S_h^{0,init} = 0,5$, $S_w^{0,init} = 0,1$ (– numérique, – expérimentale)	166
Figure 9.7 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, silice, $K_0 = 2,5.10^{-11}$ m ² , $P_d = 3,2$ MPa, $T_p = 276$ K, $S_h^{0,init} = 0,28$, $S_w^{0,init} = 0,12$ (– numérique, – expérimentale)	166
Figure 9.8 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, sable russe, $K_0 = 4.10^{-11}$ m ² , $P_d = 3,2$ MPa, $T_p = 276$ K, $S_h^{0,init} = 0,42$, $S_w^{0,init} = 0,18$ (– numérique, – expérimentale)	166
Figure A.1 – Interfaces entre deux blocs voisins I et J.....	177
Figure A.2 – Descriptif d'une frontière	181

Liste des tableaux

Tableau 1.1 – Géométrie et diamètre moyen des cages	6
Tableau 1.2 – Structure cristallographique des hydrates de gaz.....	6
Tableau 1.3 – Coordonnées des points quadruples.....	9
Tableau 1.4 – Paramètres pour la corrélation de (Kamath et al. ,1984)	9
Tableau 1.5 – Constantes pour le calcul de la densité d'un hydrate	11
Tableau 1.6 – Masse de quelques molécules et atomes.....	11
Tableau 1.7 – Constantes critiques et facteur acentrique pour différents gaz	13
Tableau 1.8 – Conductivités thermiques expérimentales (Sloan. ,1998b)	14
Tableau 1.9 – Chaleur de formation / dissociation des hydrates (Handa. ,1986).....	15
Tableau 1.10 – Constantes pour le calcul du coefficient de Henry	16
Tableau 1.11 – Fraction molaire de méthane dissous en phase aqueuse ($10^3 \cdot x$)	16
Tableau 2.1 – Porosité de divers matériaux sédimentaires.....	32
Tableau 2.2 – Porosité d'empilements de sphères	33
Tableau 2.3 – Perméabilité de quelques matériaux [m^2]	34
Tableau 5.1 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min) selon la perméabilité absolue K_0 du sédiment ($\Delta Pm = 0,51$ MPa, $L/d = 12$, $S_h^0 = 0,5$).....	93
Tableau 5.2 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min) selon la conductivité thermique λ_s du sédiment ($L/d = 25$, $S_h^0 = 0,5$ / $S_h^0 = 0,7$, $\Delta Pm = 0,51$ MPa, $K_0 = 1 \cdot 10^{-12} m^2$).....	93
Tableau 5.3 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min) selon la perméabilité absolue K_0 du sédiment et la force motrice ΔPm appliquée au système ($S_h^0 = 0,5$ / $S_h^0 = 0,7$, $L/d = 25$)	94
Tableau 5.4 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min) selon la perméabilité absolue K_0 du sédiment et la force motrice ΔPm appliquée au système ($S_h^0 = 0,5$ / $S_h^0 = 0,7$, $L/d = 50$)	95
Tableau 5.5 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min) selon la perméabilité absolue K_0 du sédiment et le rapport de taille de la carotte sédimentaire ($S_h^0 = 0,5$ / $S_h^0 = 0,7$, $\Delta Pm = 0,51$ MPa)	96
Tableau 6.1 – Impuretés du méthane N35.....	101
Tableau 6.2 – Pureté de l'eau	101
Tableau 6.3 – Analyse chimique moyenne des microbilles de verre	103
Tableau 6.4 – Données granulométriques des sédiments d(0,1): 10 % des grains ont un diamètre inférieur à d(0,1) d(0,5): diamètre moyen des grains pour une population donnée d(0,9): 10 % des grains ont un diamètre supérieur à d(0,9).....	104
Tableau 6.5 – Densités, porosités et saturations massiques en eau expérimentales des populations de grains	105
Tableau 6.6 – Conductivité thermique de quelques matériaux	106
Tableau 7.1 – Perméabilités absolues K_0 des sédiments utilisés (m^2)	118
Tableau 8.1 – Liste des expériences de dissociation des hydrates sédimentaires	129
Tableau 9.1 – Ecart entre les temps de demi-dissociation expérimentaux et numériques selon le type de sédiment et la force motrice ΔPm	167

Liste des images

Image 1.1 – Echantillon d’hydrate de gaz (www.ifremer.fr – 10/05/2007)	3
Image 6.1 (a) et (b) – Photos de grains de sable obtenues par Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	102
Image 6.2 – (a) Dispositif expérimental, (b) Système de dissociation des hydrates de méthane	109
Image 6.3 – Bouchon en téflon avec sonde pénétrante	111

Nomenclature

Caractères latins

a	Paramètre de maille	m
	Taille des grains	m
A	Surface	m ²
c	Paramètre de maille	m
	Fraction massique dans la phase liquide	
c_0	Constante de Kozeny	
C_m	Capacité calorifique massique	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
C_{mol}	Capacité calorifique molaire	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
$C_i^{s,j}$	Coefficient d'adsorption de Langmuir d'une molécule i dans une cavité j de structure s	Pa-1, bar-1
$D_{CH_4/H_2O}, D_w^g$	Diffusivité moléculaire du méthane dans la phase liquide	cm ² .s ⁻¹
d	Diamètre des grains	m
	Diamètre caractéristique du milieu poreux	m
	Diamètre de la carotte sédimentaire	m
e_i	Energie interne massique de la phase i	J.kg ⁻¹
ΔE	Energie d'activation	J.mol ⁻¹
F	Energie libre	J
f_i	Fugacité du composant i dans un mélange	Pa, bar
g	Accélération de la pesanteur	m.s ⁻²
G	Enthalpie libre, énergie de Gibbs	J
h_i	Enthalpie massique de la phase i	J.kg ⁻¹
h_i	Enthalpie molaire partielle du composé i	J.mol ⁻¹
H	Coefficient de Henry	Pa, bar
ΔH	Différence d'enthalpie, enthalpie de dissociation (massique ou molaire)	J(J.kg ⁻¹ , J.mol ⁻¹)
$k_d (k_d^0)$	Constante cinétique (intrinsèque)	
k, K	Perméabilité	m ² , darcy
K_0	Perméabilité en l'absence d'hydrates	m ² , darcy
k_{rg}	Perméabilité relative du gaz	
k_{rw}	Perméabilité relative du liquide	
L	Longueur	m
L_e	Longueur effective	m
L_h	Chaleur latente massique des hydrates de méthane	J.kg ⁻¹
m	Masse	kg
M_e	Masse d'une molécule d'eau	kg
M_i	Masse d'une molécule de gaz i	kg
	Masse molaire du composé i	kg.mol ⁻¹
n	Nombre d'hydratation	
	Fraction massique de gaz ou d'eau dans l'hydrate	
n_e	Nombre de molécules d'eau dans une maille	

n_i	Nombre de molécules de gaz i dans une maille	
N_i	Nombre de cavités de type i dans une maille	
P, p	Pression	Pa, bar
P_i, p_i	Pression partielle du gaz i dans un mélange	Pa, bar
P_c, p_c	Pression capillaire	Pa, bar
P_d	Pression de dissociation	Pa
ΔP_m	Force motrice de la dissociation	Pa
Q	Quantité de chaleur	W
	Débit volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
Q_m	Débit massique	$\text{kg}.\text{s}^{-1}$
r	Distance	m
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
	Rayon d'un tube capillaire	m
Re	Nombre de Reynolds	
S	Saturation (fraction volumique)	
	Surface	m^2
S_{li}	Saturation irréductible en liquide	
S_{gr}	Saturation en gaz résiduelle	
S_v	Surface spécifique	m^{-1}
t	Temps	s, min, h
T	Température	$^{\circ}\text{C}$, K
T_p	Température des parois externes	K
u	Vitesse de Darcy	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
U	Energie interne totale d'un système	J
v_i	Vitesse réelle du fluide i dans les pores	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
v, v_f	Vitesse moyenne d'un fluide	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
\bar{V}_i	Volume molaire partiel du composé i	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
V	Volume d'une maille	m^3
	Volume d'une molécule	m^3
\bar{V}	Volume molaire du gaz pur réel	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
\bar{V}_{GP}	Volume molaire du gaz pur parfait	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
x_i^j	Fraction molaire ou massique du constituant i dans la phase j	
y_i	Fraction molaire du constituant i	
Y_j^i	Taux d'occupation d'une cavité j pour une molécule i	
z	Profondeur, côte	m
Z	Facteur de compressibilité	
\bar{Z}_i	Facteur de compressibilité partielle du gaz i	

Caractères grecs

λ	Conductivité thermique	$\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i dans un mélange	
μ_i	Part volumétrique de la phase i dans un système	
η	Viscosité dynamique	Pa.s, cP
ν	Viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

ϕ, ϕ_0	Porosité	
ϕ_e	Porosité effective	
ϕ_i	Coefficient de fugacité du gaz i dans un mélange	
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
Σ	Section totale du milieu poreux	m ²
τ	Tortuosité	
$\theta_i^{s,j}$	Taux d'occupation d'une cavité j de structure s pour une molécule i	
γ_h	Taux de dissociation des hydrates	mol.s ⁻¹

I

Bibliographie

1 Les hydrates de gaz

Les hydrates de gaz, solides cristallins blancs, ont l'apparence et la consistance de la glace (image 1.1). On en trouve en milieu océanique, principalement à la marge des plateaux et sur les talus continentaux. On peut également en trouver à plus faible profondeur dans les régions très froides comme dans l'Arctique. Les hydrates de méthane sont enfin présents dans les pergélisols, c'est-à-dire dans la couche du sol gelée en permanence, même durant les périodes de dégel en surface.



Image 1.1 – Echantillon d'hydrate de gaz
(www.ifremer.fr – 10/05/2007)

Cette première partie a pour but de définir la nature et les propriétés des hydrates de gaz et de s'intéresser à l'étude de leurs phénomènes de formation et de dissociation.

1.1 Fondamentaux

Dans cette première partie, nous présenterons d'abord la structure des hydrates de gaz au niveau moléculaire puis au niveau cristallin. La compétition entre les différentes structures sera enfin décrite.

1.1.1 Structure des hydrates

1.1.1.1 Clathrates et hydrates

Les hydrates de gaz appartiennent à la famille des clathrates. Ce sont des composés d'insertion dans lesquels des molécules, que nous qualifierons d'étrangères, sont piégées dans des cavités approximativement sphériques. Ces cavités sont formées de molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogène. La molécule étrangère accueillie en son sein permet de stabiliser cette cavité.

Trois principales structures cristallines d'hydrates ont été clairement identifiées: les structures cubiques I et II et la structure hexagonale H (figure 1.1). Elles sont constituées par l'association de divers types de cavités, de tailles variables parmi cinq géométries courantes. Leur stabilité dépend des conditions de pression, de température et de la composition des gaz.

1.1.1.2 Les cavités

Les cavités sont des polyèdres plus ou moins réguliers qui peuvent être décrits de manière simple à l'aide de la nomenclature de (Jeffrey, 1984). Une cavité est délimitée par plusieurs faces quasi planes et polygonales, chacune de ces faces est caractérisée par son nombre de côtés n affecté de l'exposant m qui représente le nombre de fois où la face intervient dans la construction de la cavité. Ainsi, une cavité notée $5^{12}6^4$ est limitée par 12 faces pentagonales et quatre faces hexagonales.

La disposition spatiale des molécules d'eau engendre donc des cavités plus ou moins grandes. Cette taille conditionne la taille des molécules potentiellement accueillies dans la cavité. On distingue cinq types de cavités dans le cas des hydrates de gaz: 5^{12} , $5^{12}6^4$, $4^35^66^3$ et $5^{12}6^8$ respectivement notées C^1 , C^2 , C^3 , C^4 et C^5 (tableau 1.1). Ces cavités sont donc des enchaînements de molécules d'eau de différentes formes et sont constituées respectivement de 20, 24, 28, 20 et 36 molécules d'eau.

1.1.1.3 Les structures

Comme dit précédemment, trois types de structures sont recensés jusqu'à présent (tableau 1.2) :

- **Structure I (sI)**

Elle est constituée de deux petites cavités 5^{12} et de six grandes cavités $5^{12}6^2$, constituant une maille élémentaire de 46 molécules d'eau, d'où la nomenclature suivante



M_1 désignant une molécule occupant les cavités 5^{12} , M_2 une molécule occupant les cavités $5^{12}6^2$. La structure cristalline est de type cubique centré, de paramètre de maille variant entre $12,03 \pm 0,06$ Å pour des molécules invitées de diamètre inférieur à 5,5 Å et $12,12 \pm 0,02$ Å pour les tailles supérieures. A titre d'exemple, les gaz susceptibles de former des hydrates sI sont le méthane, l'éthane, le H_2S , le CO_2 ou le SO_2 .

- **Structure II (sII)**

Elle est constituée de seize petites cavités 5^{12} et de huit grandes cavités $5^{12}6^4$. Cette structure est composée de 136 molécules d'eau et on la note



M_3 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12}6^4$. La structure cristalline est de type cubique diamant, de paramètre de maille variant de $17,31 \pm 0,11$ Å pour des molécules invitées de diamètre inférieur à 6,5 Å et $17,51 \pm 0,09$ Å pour les tailles supérieures. Le propane, le butane ou le propylène sont de bons candidats pour la formation d'hydrates sII.

- **Structure H (sH)**

Elle est composée de trois petites cavités 5^{12} , d'une grande cavité $5^{12}6^8$ et de deux cavités intermédiaires $4^35^66^3$. Cette structure est composée de 34 molécules d'eau et est notée



M_4 désigne une molécule occupant les cavités $4^35^66^3$, M_5 une molécule occupant les cavités $5^{12}6^8$. La structure cristalline est de type hexagonale, de paramètre de maille $a = 12,26$ Å et $c = 10,17$ Å. Cette structure est rare à l'état naturel et est encore relativement peu connue. Le méthylbutane peut former des hydrates de ce type.

1.1.2 Compétition entre structures

Le choix entre les trois structures est essentiellement imposé par la taille des molécules invitées. Sans la présence de molécules, les cavités s'effondreraient sur elles-mêmes sous les forces attractives entre les molécules d'eau formant la structure.

Suivant la composition de la phase gazeuse, plusieurs types d'hydrates sont susceptibles de se former :

- les hydrates simples, dans lesquels les cavités sont occupées par une seule espèce: par exemple, l'hydrate de méthane, l'hydrate de propane ou le cyclopropane qui peut cristalliser sous les structures sI ou sII selon les conditions de pression et de température.
- les hydrates doubles, dans lesquels deux espèces différentes se répartissent entre deux types de cavités suivant leur taille, chaque type de cavité contient une molécule différente. Pour la structure sH, la différence de taille entre les trois types de cavités est trop importante pour qu'une seule espèce puisse les stabiliser, ce sont donc des hydrates doubles.

- les hydrates mixtes dont les cavités de même nature sont occupées par des molécules différentes.

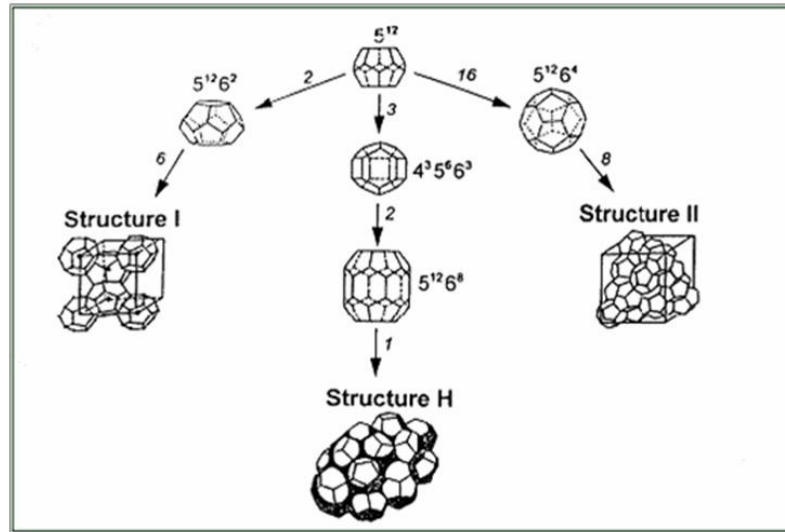


Figure 1.1 – Différentes structures des hydrates

Cage	Géométrie	Diamètre moyen [nm]
C ¹	5 ¹²	0,786
C ²	5 ¹² 6 ²	0,866
C ³	5 ¹² 6 ⁴	0,946
C ⁴	5 ¹² 6 ⁸	1,142
C ⁵	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	0,812

Tableau 1.1 – Géométrie et diamètre moyen des cages

Structure	I	II	H
Système cristallographique	Cubique centré	Cubique diamant	Hexagonal
Groupe	Pm3n	Fd3m	P6/mmm
Paramètres de maille [nm]	a=1,203	a=1,731	a=1,226 c=1,017
Cavités	2C ¹ ,6C ²	16C ¹ ,8C ³	3C ¹ ,1C ⁴ ,2C ⁵
Nombre total de cavités	8	24	6
Molécules d'eau	46	136	34

Tableau 1.2 – Structure cristallographique des hydrates de gaz

Taux de remplissage des cavités

Pour une structure d'hydrate donnée, idéalement, si toutes les cages sont occupées par des molécules de gaz, le nombre d'hydratation n (ou rapport stœchiométrique), défini comme le rapport entre les molécules d'eau et de gaz, est de 5,75 (46/8) pour la structure I et de 5,67 pour les structures II et H.

En réalité, les hydrates ne sont pas tous stœchiométriques, les cages n'étant jamais toutes remplies. Par exemple, dans le cas de l'hydrate d'éthane (sI), les cavités 5¹² restent vides alors que la stabilité de l'hydrate est assurée par le remplissage des cavités 5¹²6². De nombreux travaux montrent que l'on peut aller jusqu'à 25% de cages inoccupées. Le nombre d'hydratation n est donc supérieur à ceux donnés ci-dessus.

Ce taux de remplissage dépend évidemment de la composition du gaz et de la pression. (Van der Waals, J.H. et al. ,1959) ont donc considéré qu'une expression analogue aux isothermes d'adsorption de Langmuir était à même de décrire ce système. Pour une molécule de type i , insérée dans une cavité j dans la structure s , le taux de remplissage $\theta_i^{s,j}$ s'exprime en fonction de la fugacité f_i et du coefficient d'adsorption de Langmuir $C_i^{s,j}$ par la loi

$$\theta_i^{s,j} = \frac{C_i^{s,j} \cdot f_i}{1 + \sum_k C_k^{s,j} \cdot f_k} \quad (1.1)$$

d'où dans le cas d'un gaz pur

$$\theta^{s,j} = \frac{C^{s,j} \cdot f}{1 + C^{s,j} \cdot f} \quad (1.2)$$

Ainsi, on peut voir qu'une augmentation de la pression et donc de la fugacité conduit à une augmentation du taux de remplissage. Les constantes $C_i^{s,j}$ sont des fonctions décroissantes de la température, une diminution de celle-ci engendre donc également une augmentation du taux de remplissage.

Pour la structure sI, des études récentes suggèrent que le nombre d'hydratation n évolue dans une fourchette centrée autour de 6 (Sun. ,2005).

Afin d'étudier les phénomènes de formation et de dissociation des hydrates, les propriétés thermodynamiques et cinétiques doivent être considérées. Quand la formation et la dissociation se déroulent au sein d'un milieu poreux, les processus de transport à travers le milieu doivent également être pris en compte et étudiés précisément.

1.2 Propriétés thermodynamiques

Pour les hydrates de gaz, (Van der Waals, J.H. et al. ,1959) ont été les premiers à poser les bases de la thermodynamique de ces composés et à proposer une équation d'état: celle-ci se base sur les premiers principes de la thermodynamique statistique et sur les propriétés microscopiques des hydrates de gaz. A partir du modèle qu'ils ont développé, le diagramme

de phase p - T , la densité, l'énergie interne et l'enthalpie des hydrates peuvent être théoriquement calculés; de même, les compositions des phases gazeuse et liquide en équilibre avec les hydrates de gaz peuvent être connues, à condition de connaître les équations d'état de ces phases. Le modèle de (Van der Waals, J.H. et al. ,1959) est valable pour des hydrates de gaz dans une phase *bulk*. En ce qui concerne les hydrates dans les milieux poreux, les forces capillaires peuvent devenir un facteur important en raison de la taille des pores de la matrice poreuse. De nombreuses modifications ont été apportées à ce premier modèle afin de tenir compte des forces capillaires (Clarke et al. ,1999; Klauda et al. ,2001); tous ces modèles incluent un terme additionnel caractéristique de ces forces pour une distribution de taille de pores donnée. Des déviations significatives et non négligeables par rapport au système d'hydrates en phase *bulk* apparaissent et sont prédites par ces modèles en milieu poreux pour des tailles de pores inférieures au micron (μm); pour des tailles de pores supérieures, les forces capillaires et leur rôle peuvent être négligés.

Alors que le modèle de (Van der Waals, J.H. et al. ,1959) marque une étape importante dans l'avancée des connaissances sur les propriétés thermodynamiques des hydrates, les modèles modifiés admettent et mettent en avant des limites; chaque modèle fait appel à un jeu de paramètres déterminés expérimentalement.

Une étude expérimentale approfondie sur le diagramme de phase p - T a été menée par (Sloan, ,1998a).

Sur les diagrammes qui suivent, la phase hydrate est désignée par H, la phase gazeuse par V, la phase liquide par L et la phase glace par I. Sur ces différents graphiques, le gaz est considéré en excès. Ainsi, sur la figure 1.2, quatre zones bien distinctes sont observables et un point quadruple existe où les quatre phases LIHV coexistent. La courbe HLV a une pente plus forte que la courbe IHV. Les deux courbes ILH et ILV sont décroissantes et quasiment verticale. Dans le cas d'un système triphasique, les courbes d'équilibre délimitent deux zones: au-dessus de la courbe HLV, l'hydrate coexiste avec le liquide ou le gaz, ce n'est qu'au dessus de cette courbe et de la courbe IHV que l'hydrate existe.

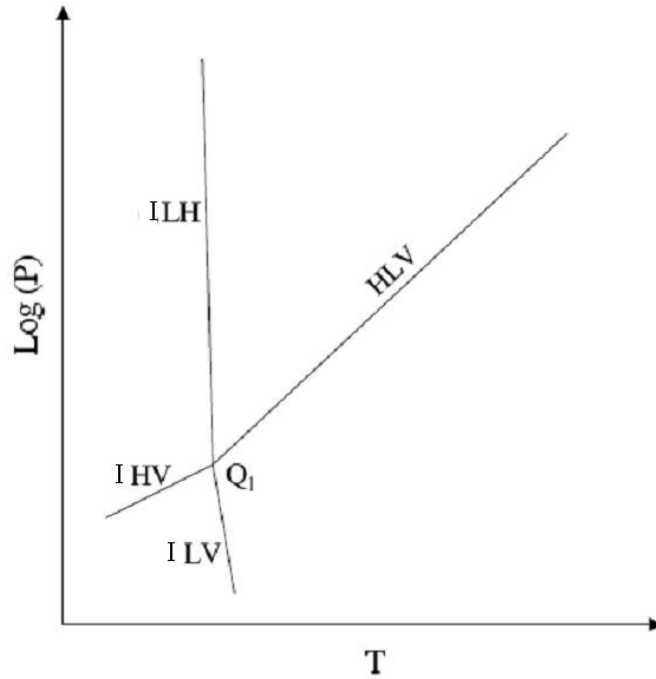


Figure 1.2 – Diagramme de phase pour les composés non condensables

Composé	T ₁ [K]	P ₁ [MPa]	T ₂ [K]	P ₂ [MPa]
CH ₄	272,9	2,563	-	-
C ₂ H ₆	273,1	0,530	287,8	3,39
C ₃ H ₈	273,1	0,172	278,8	0,556
N ₂	271,9	14,338	-	-
CO ₂	273,1	1,256	283,0	4,499
H ₂ S	272,8	0,093	302,7	2,239

Tableau 1.3 – Coordonnées des points quadruples

Les coordonnées des points quadruples sont données dans le tableau 1.3. Afin de modéliser les courbes d'équilibre HL V, (Kamath et al. ,1984) a proposé une corrélation basée sur la relation

$$P = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right) \quad (1.3)$$

les données a et b sont données dans le tableau 1.4 pour quelques gaz avec le domaine de validité en température. La pression P est en kPa, la température T en Kelvin.

Gaz	a	b	Domaine
CH ₄	14,717	-1886,79	248/273
	38,9803	-8533,8	273/298
CO ₂	18,5939	-3161,41	248/273
	44,5776	-10245,01	273/284

Tableau 1.4 – Paramètres pour la corrélation de (Kamath et al. ,1984)

Cependant, et plus précisément pour les hydrates de méthane, des données et une étude récente ont abouti à une corrélation plus fiable et précise (Bonnefoy. ,2005), avec une relation de la forme

$$P = \exp(a + b.T + c.T^2) \quad (1.4)$$

avec les paramètres a et b donnés dans le tableau 1.4. La pression est en MPa et la température en Kelvin.

En ce qui concerne l'hydrate de méthane, le diagramme de phase est donné sur la figure 1.3. Les données sont extraites de (Sloan. ,1998a) et de (Yang et al. ,2001).

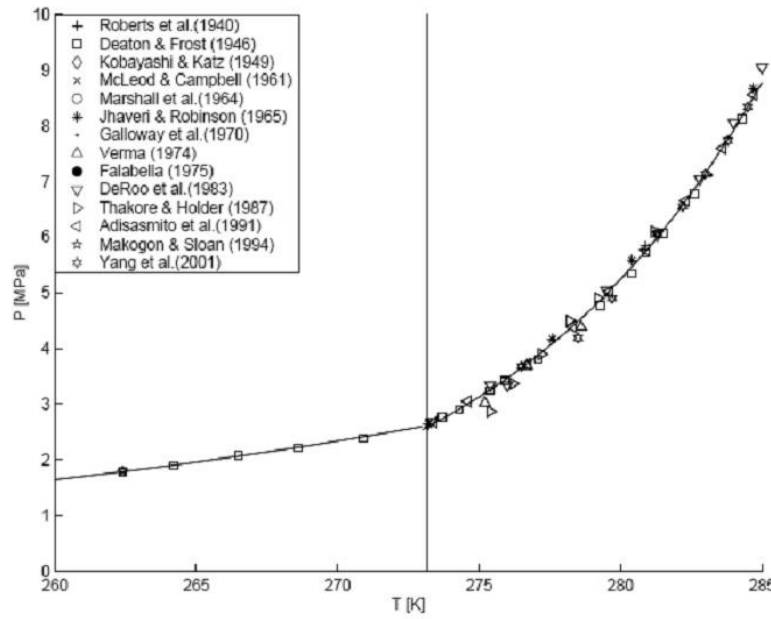


Figure 1.3 – Diagramme de phase de l'hydrate de méthane

1.2.1 Masse volumique de l'hydrate

La masse volumique d'un hydrate dépend bien évidemment de sa composition. Le nombre et la masse de chaque molécule d'une maille cristalline et le volume de cette maille doivent être connus afin de pouvoir calculer cette masse volumique définie comme suit

$$\rho = \frac{n_e.M_e + \sum_i n_i.M_i}{V} \quad (1.5)$$

avec n_e qui désigne le nombre de molécules d'eau par maille et n_i le nombre de molécules de gaz de type i . Cette valeur est liée au nombre de cages N_j ainsi qu'au taux d'occupation Y_i^j par la relation

$$n_i = \sum_j N_j.Y_i^j \quad (1.6)$$

La masse d'une molécule d'eau est notée M_e et celle d'une molécule de gaz de type est notée M_k . Ainsi, à titre d'exemple, la densité de l'hydrate de méthane est de l'ordre de $910 \pm 5 \text{ kg/m}^3$, pour l'hydrate de dioxyde de carbone elle est de l'ordre de $1110 \pm 10 \text{ kg/m}^3$. Les quelques données nécessaires au calcul de cette masse volumique sont résumées dans les tableaux suivants (1.5 et 1.6) pour différentes molécules.

	sI	sII	sH
Volume $[\times 10^{-27} \text{ m}^3]$	1,7410	5,1867	1,3238
n_e [-]	46	136	34

Tableau 1.5 – Constantes pour le calcul de la densité d'un hydrate

Molécule	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	H ₂ S
Masse $[\times 10^{-27} \text{ kg}]$	29,91	26,64	49,93	73,21	73,07	56,58
Atome	H	O	C	S	N	Cl
Masse $[\times 10^{-27} \text{ kg}]$	1,674	26,56	19,94	53,23	23,26	58,86

Tableau 1.6 – Masse de quelques molécules et atomes

1.2.2 Fugacité du gaz

La question posée est plus généralement de savoir comment caractériser l'écart de comportement entre un gaz parfait et un fluide réel (gaz pur ou mélange gazeux): deux grandeurs existent et sont étudiées dans cette partie.

La première est le facteur de compressibilité Z défini comme le rapport entre le volume molaire \bar{V} du fluide réel et le volume molaire \bar{V}_{GP} du gaz parfait. Ce facteur de compressibilité, égal à 1 pour un gaz parfait, est généralement inférieur à 1. Dans le cas d'un mélange de gaz, le facteur de compressibilité partielle \bar{Z}_i est défini

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{GP}} = \frac{PV}{nRT} \quad (1.7)$$

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.8)$$

Dans le cas d'un hydrate simple (hydrate de méthane par exemple), le mélange gazeux est composé de vapeur d'eau et du gaz formant l'hydrate. En raison de la pression de la phase gazeuse qui est supérieure à 10^6 Pa pour le méthane ou le dioxyde de carbone, la présence de

l'eau est négligée dans le calcul de la fugacité du gaz formant les hydrates, ainsi nous l'égalité $\bar{Z}_i = Z$.

Le coefficient de fugacité du gaz permet également sa caractérisation. Il reflète l'écart aux lois des gaz parfaits et celui aux lois des mélanges idéaux. Une des définitions possibles est la suivante

$$\ln \phi_i = \int_0^P \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_{GP}}{RT} dP \quad (1.9)$$

Avec \bar{V}_i le volume molaire partiel du gaz i et \bar{V}_{GP} le volume molaire partiel du gaz parfait (= RT/P); dans le cas d'un gaz parfait, le coefficient de fugacité est égal à l'unité, sinon il est généralement inférieur à 1.

La fugacité du gaz est également une notion utilisée, définie à partir du coefficient de fugacité

$$f_i = \phi_i \cdot P_i = \phi_i \cdot P \cdot y_i \quad (1.10)$$

avec P_i la pression partielle du gaz i lorsque sa fraction molaire dans le mélange, de pression totale P , est égale à y_i .

Pour les mêmes raisons que précédemment, dans le cas d'un hydrate simple, nous avons l'égalité $y_i = 1$.

Afin de calculer les valeurs de ces paramètres, l'emploi d'une équation d'état va être nécessaire. Dans cette étude, l'équation d'état de type (Soave, 1972) sera utilisée, laquelle avec celles de (Peng et al., 1976) et (Trebble et al., 1988) sont parmi les plus employées dans le domaine des hydrates. Cette équation est de la forme

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V} \cdot (\bar{V} + b)} \quad (1.11)$$

avec \bar{V} le volume molaire et a et b deux coefficients dépendant de la nature du gaz et de la température

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \cdot \left[1 + (0,480 + 1,875\omega - 0,176\omega^2) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (1.12)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (1.13)$$

Le terme ω dans l'équation est appelé facteur acentrique et dépend du gaz considéré, P_c et T_c sont les constantes critiques également fonctions du gaz utilisé; la valeur de ces termes pour différents gaz est donnée dans le tableau 1.7.

Gaz	P_c [MPa]	T_c [K]	ω [-]
CH ₄	4.54	190.6	0.008
C ₂ H ₆	4.82	305.4	0.098
C ₃ H ₈	4.19	369.8	0.152
N ₂	3.35	126.2	0.040
CO ₂	7.28	304.2	0.225
H ₂ S	8.82	373.2	0.100

Tableau 1.7 – Constantes critiques et facteur acentrique pour différents gaz

En partant de l'équation d'état, l'équation cubique pour laquelle le facteur de compressibilité Z est solution peut être facilement trouvée

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2 - B)Z - AB = 0 \quad (1.14)$$

où les constantes A et B sont égales à

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (1.15)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (1.16)$$

Une résolution algébrique par identification est utile afin d'aboutir à l'expression du facteur de compressibilité et du coefficient de fugacité; l'équation résolue est la suivante

$$Z^3 + pZ^2 + qZ + r = 0 \quad (1.17)$$

en posant

$$m = q - \frac{q^2}{3} \quad (1.18)$$

$$n = r + \frac{2p^3 - 9pq}{27} \quad (1.19)$$

$$\Delta = \frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27} \quad (1.20)$$

si $\Delta > 0$, le facteur de compressibilité est égal à

$$Z = -\frac{p}{3} + \left(\sqrt{\Delta} - \frac{n}{2} \right)^{1/3} + \left(-\sqrt{\Delta} - \frac{n}{2} \right)^{1/3} \quad (1.21)$$

si $\Delta < 0$, le facteur est égal à

$$Z = -\frac{p}{3} + 2\sqrt{-\frac{m}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\Omega}{3}\right) \quad (1.22)$$

avec l'angle Ω tel que

$$\cos \Omega = -\frac{n}{|n|} \cdot \sqrt{\frac{-27n^2}{4m^3}} \quad (1.23)$$

Ainsi, ces différentes données et expressions amènent à caractériser précisément le gaz utilisé dans notre étude: facteur de compressibilité Z , coefficient de fugacité ϕ et fugacité du gaz $f = \phi P$.

1.2.3 Conductivité thermique

De façon simple, elle représente la capacité d'un matériau, ou plus généralement d'un composé, à conduire la chaleur d'un endroit A à un endroit B. Son unité est le W/(m.K). On la note λ et elle est définie de façon générale à l'aide de la loi de Fourier

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda.S.\frac{dT}{dx} \quad (1.24)$$

avec Q la quantité de chaleur passant par la surface S dans la direction x pendant le temps dt [W].

T la température [K].

S la surface [m²].

Les conductivités thermiques expérimentales de l'hydrate de méthane, de l'eau et de la glace sont données dans le tableau 1.8; il est intéressant de noter que la conductivité thermique des hydrates est très proche de celle de l'eau.

	Conductivité thermique λ (W/(m.K))	Température de mesure (K)
Eau	0,55	273
Glace	2,23	263
Hydrate de méthane	0,45	216,2

Tableau 1.8 – Conductivités thermiques expérimentales (Sloan, 1998b)

1.2.4 Chaleur de dissociation des hydrates

Par définition, la chaleur de formation/dissociation d'un hydrate est la quantité de chaleur libérée pour former une unité d'hydrate ou celle qu'il faut fournir afin de dissocier cette unité. Son unité est le J/kg pour la chaleur massique et le J/mol pour la chaleur molaire. La valeur de la chaleur de formation/dissociation de différents hydrates selon la température est donnée dans le tableau 1.9. Pour ce qui est des hydrates de méthane, il est intéressant de voir que la dissociation des hydrates en glace et en gaz est beaucoup moins coûteuse en terme de quantité de chaleur à fournir que la dissociation en eau liquide et en gaz.

Hydrate	Chaleur de formation/dissociation, kJ/mole de gaz	
	$T < 273 \text{ K}$ Hydrate $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{solide})} + \text{Gaz}$	$T > 273 \text{ K}$ Hydrate $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})} + \text{Gaz}$
$\text{CH}_4.6\text{H}_2\text{O}$	18.1 ± 0.3	54.2 ± 0.3
$\text{C}_2\text{H}_6.7.67\text{H}_2\text{O}$	25.7 ± 0.3	71.8 ± 0.4
$\text{C}_3\text{H}_8.17\text{H}_2\text{O}$	27.7 ± 0.3	129.2 ± 0.4
$\text{i-C}_4\text{H}_{10}.17\text{H}_2\text{O}$	31.0 ± 0.2	133.2 ± 0.3

Tableau 1.9 – Chaleur de formation / dissociation des hydrates
(Handa. ,1986)

1.2.5 Capacité calorifique

C'est la quantité de chaleur à fournir à une unité de matière afin d'élever sa température d'un dT . Son unité est le $\text{J}/(\text{kg.K})$ pour la capacité calorifique massique C_m et le $\text{J}/(\text{mol.K})$ pour la capacité calorifique molaire C_{mol} . On peut la définir par la relation suivante à volume constant:

$$C = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, Q_{ij}} \quad (1.25)$$

avec T la température, F l'énergie libre, V le volume et Q_{ij} le nombre de molécules de cette matière.

1.2.6 Système eau liquide et gaz dissous

1.2.6.1 Solubilité du méthane

Afin de rendre compte de la solubilité des gaz dans l'eau, (Krichevsky et al. ,1935) ont établi une équation pour des températures inférieures à 25°C

$$\ln \frac{f}{x} = \ln H + \overline{V}_G \cdot \frac{P}{RT} \quad (1.26)$$

en ce qui concerne la constante de Henry, (Holder et al. ,1982) propose de la calculer en fonction de la température (en Kelvin)

$$\ln H = H_1 + \frac{H_2}{T} + H_3 T \quad (1.27)$$

le lecteur se référera au tableau 1.10 pour les valeurs des constantes H_1 , H_2 , H_3 et du volume molaire partiel du gaz dissous \overline{V}_G pour quelques gaz formateurs d'hydrates. A titre d'exemple et afin d'avoir un ordre d'idée de l'importance de ces phénomènes, la fraction molaire de méthane dissous en phase aqueuse est donnée dans le tableau 1.11 pour une fourchette de

pression et de température. Cette fraction est donc relativement faible dans les conditions classiques de formation et de dissociation des hydrates.

Gaz	H_1	H_2 [K]	H_3 [K ⁻¹]	\bar{V}_G [cm ³ .mol ⁻¹]
CH ₄	15,826277	-1559,0631	0	32
C ₂ H ₆	18,400368	-2410,4807	0	32
C ₃ H ₈	20,958631	-3109,3918	0	32
N ₂	17,934347	-1933,381	0	32
O ₂	17,160634	-914,144	0	32
CO ₂	14,283146	-2050,3269	0	32

Tableau 1.10 – Constantes pour le calcul du coefficient de Henry

		P (MPa)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T (K)	273	0,39	0,74	1,06	1,36	1,62	1,87	2,09	2,3	2,48	2,65
	275	0,37	0,71	1,02	1,3	1,56	1,8	2,02	2,22	2,4	2,57
	277	0,36	0,68	0,98	1,26	1,51	1,74	1,95	2,14	2,32	2,48
	279	0,34	0,66	0,95	1,21	1,45	1,68	1,88	2,07	2,22	2,4
	281	0,33	0,63	0,91	1,17	1,4	1,62	1,82	2	2,17	2,33
	283	0,32	0,61	0,88	1,12	1,35	1,56	1,76	1,93	2,1	2,25
	285	0,3	0,59	0,85	1,09	1,31	1,51	1,7	1,87	2,03	2,18
	287	0,29	0,57	0,82	1,05	1,26	1,46	1,64	1,81	1,97	2,11
	289	0,28	0,54	0,79	1,01	1,22	1,41	1,59	1,75	1,91	2,05
	291	0,27	0,53	0,76	0,98	1,18	1,37	1,54	1,7	1,85	1,99
	293	0,26	0,51	0,73	0,94	1,14	1,32	1,49	1,65	1,79	1,93

Tableau 1.11 – Fraction molaire de méthane dissous en phase aqueuse (10³.x)

1.2.6.2 Diffusivité moléculaire du méthane dissous

Dans le système considéré, une partie du gaz va se dissoudre dans la phase liquide et la concentration de celui-ci peut par un mécanisme de diffusion évoluer au cours du temps. Ainsi, afin de caractériser et de quantifier ce processus, la diffusivité du gaz dans la phase liquide doit être calculée et suivie dans le temps. La corrélation de (Wilke et al. ,1955) est adaptée et permet le calcul de la diffusivité du méthane dans l'eau

$$D_{CH_4/H_2O} = 7,4.10^{-8} \cdot \frac{T \cdot \sqrt{\Psi_{H_2O} \cdot M_{H_2O}}}{\eta_{H_2O} \cdot \bar{V}_{CH_4}^{0,6}} \quad (1.28)$$

D_{CH_4/H_2O} [cm².s⁻¹]

M_{H_2O} la masse molaire de l'eau [g.mol⁻¹]

η_{H_2O} la viscosité dynamique de l'eau [cP]

Ψ_{H_2O} le paramètre d'association

Les unités ci-dessus sont celles utilisées pour le calcul de la diffusivité moléculaire. Afin d'avoir un ordre de grandeur de cette diffusivité moléculaire, on effectue le calcul pour une température de 0°C

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$\eta_{H_2O} = 1,787 \text{ cP.}$$

$$\bar{V}_{CH_4} = 32 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1} \text{ à } 1 \text{ atm.}$$

$$\Psi_{H_2O} = 2,6.$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} D_{CH_4/H_2O} = 9,673.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

1.3 Cinétique des hydrates

1.3.1 Mécanismes de formation

La formation d'hydrates en phase *bulk* correspond à une cristallisation en solution qui est la transformation d'un composé depuis sa forme dissoute vers une forme de solide cristallisé (sous l'effet d'une concentration de soluté dépassant la limite de solubilité). Le processus de formation des hydrates peut se décomposer en plusieurs étapes élémentaires simultanées (Herri., 1996) :

- dissolution du gaz dans le liquide
- germination primaire des cristaux
- germination secondaire
- croissance cristalline
- agglomération

Ces étapes sont gouvernées par des phénomènes physiques plus ou moins rapides. La figure 1.4 donne une vision globale simplifiée du processus de formation d'une particule d'hydrate en phase *bulk* après l'apparition des premiers cristaux. Ainsi, des phénomènes de transfert gaz/liquide dans la zone interfaciale, de diffusion/convection du soluté dans la zone de diffusion, d'adsorption et de réaction à la surface du cristal conduisent la formation des particules d'hydrate. La phase *bulk* est donc composée d'une phase liquide (eau + gaz dissous principalement) et de particules d'hydrate.

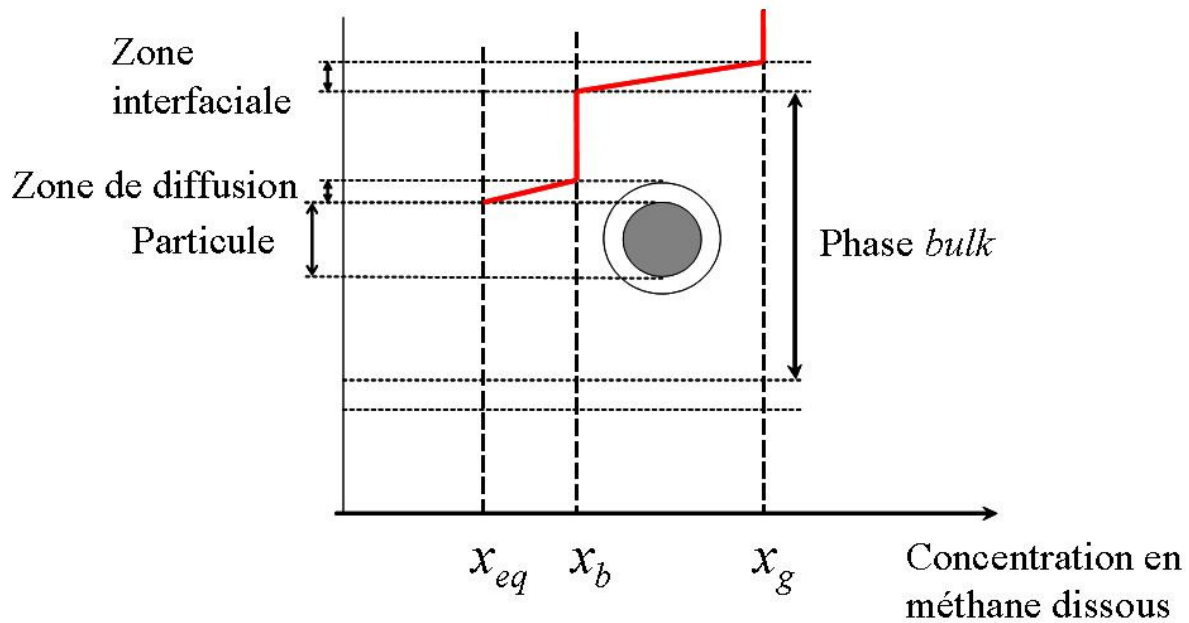


Figure 1.4 – Descriptif de la phase *bulk* la dissociation

La notion de dissociation des hydrates correspond à l'étape de destruction de la structure des hydrates et donc du relâchement de l'eau (soit liquide soit sous forme de glace) et du composé « encagés » dans cette structure. Comme pour tout phénomène transitoire, la notion de cinétique peut être introduite et étudiée (partie 1.3.3).

Schématiquement, et comme première approche de l'amorçage et du déroulement de la dissociation, un raisonnement simple peut être effectué sur la courbe d'équilibre de l'hydrate de méthane représenté sur la figure 1.5. Imaginons un système composé d'hydrates de gaz en phase *bulk* qui se trouve à un état d'équilibre (les conditions en pression et température de ce système vérifient celles de la courbe d'équilibre). La dissociation correspond au « franchissement » de la frontière entre la zone de stabilité et celle d'instabilité des hydrates. Quand le système se situe dans la zone d'instabilité (les conditions en pression et température le placent dans cette zone), les hydrates vont amorcer leur dissociation et l'étude d'une cinétique est alors possible. Cependant, une méthode pour amener le système dans cette zone d'instabilité doit être imaginée. Deux possibilités attireront notre attention : la dépressurisation isotherme et le réchauffage (voire un couplage des deux). En effet, et comme mis en évidence sur la figure 1.5, ces protocoles permettent aux hydrates de se dissocier en les mettant dans des conditions en pression et température pour lesquelles ils ne sont plus stables. Une première idée de la réaction du système à ces sollicitations est visible sur la courbe d'équilibre. Prenons comme exemple la dépressurisation. Le système, soumis à une

dépressurisation isotherme, se situe donc dans la zone d'instabilité mais, comme tout système naturel, cherche à rejoindre un état d'équilibre; pour ce faire, la température au cœur du système diminue, engendrant un transfert thermique entre la paroi externe du système (constante dans le temps) et le système, transfert qui va fournir de l'énergie au système afin que les hydrates se dissocient (de l'énergie est nécessaire pour l'étape de dissociation).

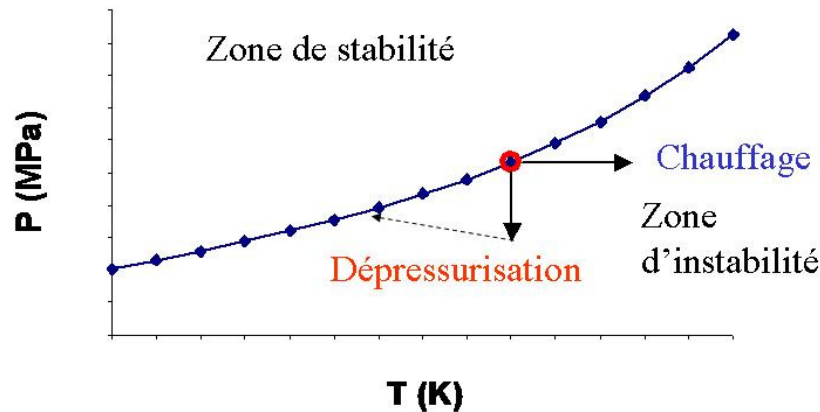


Figure 1.5 – Principe de dissociation sur la courbe d'équilibre de l'hydrate de méthane

Sur cette figure, la descente en température n'est pas parfaitement horizontale du fait qu'elle s'accompagne également d'une légère montée en pression liée à la dissociation et au fait que l'expérience est conduite en milieu fermé (de volume fixe): les hydrates en se dissociant relâchent le gaz engagé dans leur structure et engendrent donc une montée en pression.

Une fois cette dissociation amorcée, l'étude de sa cinétique apparaît comme un point indispensable dans la compréhension et la maîtrise de celle-ci.

1.3.2 Modèles cinétiques

Le terme de cinétique des hydrates de gaz décrit le processus dynamique de transition d'un état arbitraire à l'état d'équilibre correspondant. Ce processus transitoire est entièrement dépendant du temps. Comme (Sloan, 1998b) l'a montré, la précision des mesures expérimentales et du modèle cinétique permet une augmentation d'au moins un ordre de grandeur de l'exactitude des résultats par rapport à ceux obtenus à l'aide des données thermodynamiques.

La plupart des études précédentes sur la cinétique des hydrates traitent des hydrates en phase *bulk*. Les études les plus précises et complètes sur ce sujet ont été menées par l'équipe de recherche de (Kim et al., 1987). Les chercheurs de cette équipe ont mesuré expérimentalement le comportement dynamique des processus de formation et de dissociation

pour de nombreux hydrates de gaz, tels que les hydrates de méthane sI, les hydrates d'éthane sI, les hydrates de propane sII et les hydrates mixtes (gaz différents). Un modèle cinétique unifié, communément appelé modèle de Kim-Bishnoi, est proposé pour la formation et la dissociation et se base sur des résultats expérimentaux ainsi que sur leur connaissance des phénomènes physiques jouant un rôle dans ces processus. L'hypothèse fondamentale de ce modèle est de considérer la cinétique de réaction comme étape limitante: ce modèle est axé sur la zone de diffusion et la surface de la particule d'hydrate (figure partie). Le modèle de Kim-Bishnoi permet de déduire le facteur cinétique de formation (ou de dissociation) γ_H des hydrates en exprimant celui-ci selon les conditions de pression et de température (à travers la fugacité f et celle à l'équilibre f_e du gaz) et de deux paramètres que sont la constante cinétique k_d et la surface de réaction A_S

$$\gamma_H = -\frac{dn_H}{dt} = k_d A_S (f_e - f) \quad (1.29)$$

Ces deux paramètres sont mesurables pour le phénomène de dissociation. En ce qui concerne la formation, la caractérisation est bien plus difficile; en effet, ce terme englobe deux phénomènes bien distincts: la germination et la croissance; bien que le second soit bien connu, le premier est un processus stochastique et reste très difficile à caractériser avec les connaissances actuelles en cristallisation.

Pour la dissociation des hydrates de méthane, la constante cinétique en fonction de la température ainsi que de la surface de réaction a été calculé par (Kim et al. ,1987) et (Clarke et al. ,2001) ; pour la formation d'hydrate de méthane sI à partir d'une phase liquide et de gaz libre, (Englezos et al. ,1987) ont mesuré la constante cinétique pour la croissance cristalline, qui admet une faible corrélation avec la température (la faible précision des mesures en raison de la connaissance limitée du phénomène de nucléation en est la principale cause).

Au-delà de ce modèle, (Skovborg et al. ,1994) ont également proposé un modèle cinétique pour la formation d'hydrates. Basé sur l'hypothèse selon laquelle la formation d'hydrate est dominée par le transfert gaz/liquide au sein de la zone interfaciale (figure 1.4), le modèle lie le taux de croissance du cristal à la force motrice qu'est le transfert de masse à travers le film liquide. Simplement, ce modèle s'intéresse à la zone interfaciale et considère le transfert gaz/liquide comme l'étape limitante. Le modèle de (Skovborg et al. ,1994) et celui de Kim-Bishnoi diffèrent de par le point de vue (et d'observation) choisi et par le fait qu'ils ne considèrent pas le même phénomène comme étape limitante.

Le modèle de (Skovborg et al. ,1994) donne de meilleures estimations pour la formation d'hydrate pour de longues échelles de temps. Cependant, comme l'a noté (Sloan. ,1998b), le modèle admet de nombreuses limites: par exemple, il apparaît comme un ensemble de données expérimentales plus qu'un modèle théorique.

Dans cette étude, le modèle de Kim-Bishnoi est utilisé afin de décrire la cinétique de formation et de dissociation des hydrates de méthane (modèle le plus largement utilisé dans les études similaires). La raison principale de ce choix est le côté « universel » de ce modèle : c'est le seul unifié pour la formation et la dissociation des hydrates, les autres modèles connus ne s'attachent qu'à un des deux phénomènes. Au cours du processus de dissociation au sein d'un milieu poreux, il se peut que les conditions (température, pression, saturations) en un ou plusieurs endroits du milieu amènent à la formation d'hydrates ou que le système à un instant t donné soit un système de formation et qu'à l'instant $(t + T)$ devienne un système de dissociation d'hydrates; ainsi, le modèle de Kim-Bishnoi permet de traiter ce caractère complexe et évolutif de ce processus. Les bases théoriques solides sur lesquelles se basent le modèle ont également amenées à ce choix, alors que les autres modèles ressemblent plus à un « fitting » sur des données expérimentales.

Bien que le modèle de Kim-Bishnoi soit largement utilisé pour la cinétique de dissociation des hydrates de gaz, quelques limites existent lorsqu'il s'agit de la cinétique de formation. La nucléation, étape très importante de ce processus, n'est pas prise en compte dans ce modèle; il ne peut donc être appliqué que lorsque cette étape n'est pas limitante. Ensuite, problème sans conséquence dans cette étude mais cependant bien existant, le modèle considère la formation d'hydrates à partir de gaz libre et d'une phase liquide uniquement, ne traitant pas le cas où de la glace est présente dans le système, voire remplace entièrement la phase liquide. La présence de gaz libre est capitale, le modèle faisant intervenir sa fugacité, calculée à partir d'une équation d'état.

Concernant la présence de glace dans le système, bien que peu intéressante ici au cours de la formation, elle joue un rôle non négligeable au cours de la dissociation des hydrates. Jusqu'à aujourd'hui, deux théories contradictoires existent sur le sujet. A la fin des années 80, (Davidson et al. ,1986) et (Yakushev et al. ,1991) ont découvert le phénomène de blindage des hydrates, selon lequel les hydrates peuvent exister hors équilibre (en-dessous de 0°C) lorsqu'une couche de glace vient enrober les particules d'hydrates. Ce phénomène aurait tendance à ralentir la cinétique de dissociation des hydrates. Des résultats de (Circone et al. ,2000) et (Lysne. ,1994) valident ces conclusions. Une étude récente de (Liang et al. ,2005) confirme également ce ralentissement dû à la glace tout en observant expérimentalement un

phénomène anormal d'inversion de cinétique pour des températures de l'ordre de 265 K. Cependant, en se référant au fait que la diffusivité thermique de la glace est supérieure à celle de l'eau, (Peters et al. ,2000) défendent l'hypothèse selon laquelle l'apparition de glace favorise la dissociation des hydrates. Si l'hydrate en se dissociant donne de la glace et du gaz, la diffusivité thermique augmentera.

1.4 Protocoles et appareillages expérimentaux

Expérimentalement, différentes méthodes peuvent être utilisées afin de former et dissocier des hydrates de gaz. Celles-ci se sont développées au cours des années, avec un appareillage de plus en plus sophistiqué, et ont montré une efficacité très variable. Pour plus de détails sur les méthodes en phase *bulk* et sur l'appareillage mis en œuvre, le lecteur pourra se tourner vers la thèse de (Nguyen Hong. ,2005) ou vers les ouvrages de (Sloan. ,1998a) et de (Makogon. ,1997).

1.4.1 Formation des hydrates

1.4.1.1 Formation en phase *bulk*

- A partir de glace

Le principe de base de ce processus est de convertir la glace en hydrate, glace plongée dans une atmosphère gazeuse à des températures de l'ordre de -20°C . La glace nécessaire peut être obtenue par des méthodes aussi différentes que le broyage de bloc de glace, la pulvérisation de fines gouttelettes d'eau dans une atmosphère froide (chambre froide ou bain d'azote liquide) ou la congélation de minces couches d'eau sur des disques métalliques. Cependant, la lenteur de la cinétique de transformation de la glace en hydrate se révèle être un inconvénient non négligeable. En effet, la transformation a lieu dans un premier temps à la surface extérieure de la glace (interface glace/méthane) puis, une fois cette première couche d'hydrate formée, à l'interface glace/hydrate qui se déplace vers le cœur de la particule de glace; les molécules de glace doivent donc diffuser à travers la croûte d'hydrate qui s'épaissit avec le temps. Ainsi, malgré quelques tentatives expérimentales pour accélérer le processus, elle reste très longue (plusieurs jours) et peu attrayante pour un procédé expérimental.

- A partir de neige

Afin de remédier à ce problème de surface spécifique trop petite et difficile d'accès, l'utilisation des flocons de neige a été imaginée. Ainsi, (Lysne. ,1994) a utilisé un

appareillage dans le but de former des flocons de neige dans une enceinte où la pression en gaz est progressivement augmentée. Le procédé fonctionne bien mieux que celui utilisant la glace, confirmant ainsi la nécessité d'avoir une surface spécifique la plus grande possible.

- A partir d'eau liquide

Le procédé consiste à saturer de l'eau liquide avec du gaz dissous en la mettant en contact avec du gaz libre, liquéfié ou supercritique. La formation se déroule à des températures supérieures à 0°C. Afin de favoriser le transport convectif du gaz vers la surface de l'hydrate, une agitation ou un bullage peuvent être mis en place. Afin d'optimiser la surface réactionnelle, la phase gazeuse peut être dispersée de différentes façons (brouillards, bulles ou émulsions). L'appareillage développé et utilisé dans les études précédentes s'est centré sur des réacteurs agités en acier inoxydable dans lesquels la phase aqueuse est introduite puis le gaz par différentes méthodes d'injection: la formation d'hydrate a lieu quand la pression est au-dessus de la pression d'équilibre.

1.4.1.2 Formation au cœur d'une matrice sédimentaire

L'étude porte précisément sur les hydrates présents dans une matrice sédimentaire ; de nombreuses études précédentes ont développé des procédés de formation d'hydrates dans un sédiment. Deux procédés, bien que relativement proches, ont été testés.

Le premier consiste en un mélange du sédiment avec de l'eau liquide que l'on introduit dans une cellule dans laquelle la pression en gaz est progressivement augmentée. Eventuellement, ce milieu poreux non consolidé peut être compacté mécaniquement (par un piston dans un cylindre, ...). (Kneafsey et al. ,2006), (Kono et al. ,2002) ou (Ershov et al. ,1992) ont utilisé cette méthode afin d'obtenir un milieu poreux partiellement saturé en hydrate. Dans l'étude de (Kneafsey et al. ,2006), la température de la cellule est maintenue à 1°C alors que le méthane est très largement en excès (pression égale à 6,2 MPa). Ainsi, par calcul sur le bilan matière, il arrive à une conversion de 65 % de l'eau en hydrate. De plus, effectuant des cycles de formation-dissociation avec le même système eau-sédiment, un phénomène de mémoire est observé dans le sens où la seconde formation est beaucoup plus rapide que la première. Enfin, il observe que le taux d'hydrates formés peut grandement augmenter si la force motrice est diminuée (soit par une diminution de la pression vers la pression d'équilibre soit par une augmentation de la température vers la température d'équilibre).

(Kono et al. ,2002) s'intéressent à la cinétique de formation d'hydrates de méthane dans des sédiments de composition variable (billes de verre de différentes tailles, céramique

synthétique). La température de la cellule est maintenue juste au-dessus de 0°C (273 K) afin de former les hydrates (figure 1.6). Par régression linéaire, des équations de cinétique de formation à partir de la consommation en méthane sont posées. Expérimentalement, des taux de conversion très faibles (~ 20%) sont obtenus pour un sédiment composé uniquement de billes de verre de 100 µm alors que pour un sédiment dans lequel des billes de verre de 5000 µm ou des céramiques sont introduites, les taux sont bien plus élevés (~75%). De façon contradictoire, la cinétique est beaucoup plus rapide pour le sédiment composé de billes de 100 µm que pour les autres sédiments.

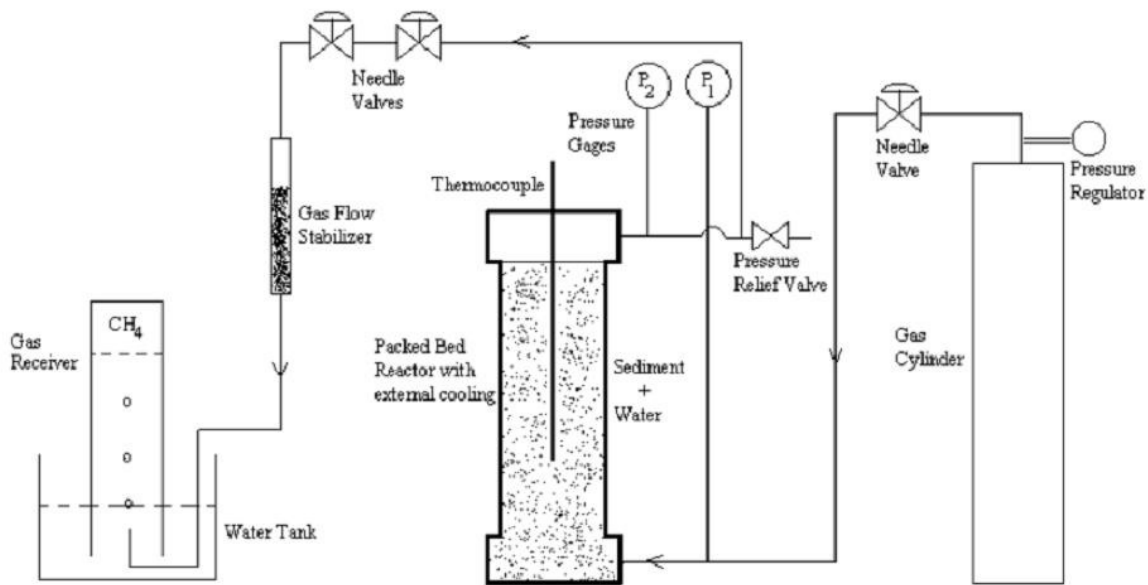


Figure 1.6 – Appareillage de (Kono et al. ,2002) pour l'étude de la cinétique de formation et de dissociation des hydrates de méthane

La géométrie cylindrique pour les cellules contenant le sédiment partiellement saturé en hydrates est la géométrie la plus largement utilisée afin de faciliter l'appareillage de refroidissement autant que la modélisation ultérieure.

Le second procédé couramment rencontré dans la bibliographie consiste tout d'abord en l'introduction du sédiment dans la cellule puis l'introduction, simultanée ou non, de l'eau et du gaz par diverses méthodes. (Liang et al. ,2005) remplissent la cellule de charbons actifs puis versent de l'eau lentement et le plus uniformément possible à la surface de ceux-ci. Une balance permet de suivre la quantité d'eau dans la matrice poreuse. Un piston permet également de modifier le volume du système. Une fois cette opération terminée, la cellule est pressurisée afin de permettre la formation d'hydrates.

(Buffett et al. ,2000) utilisent un procédé similaire pour former des hydrates de dioxyde de carbone dans du sable.

L'appareillage développé par l'équipe de (Yousif et al. ,1991) correspond à une carotte rempli de sable calibré dans laquelle une injection simultanée de gaz et d'eau est effectuée jusqu'à ce que la saturation en eau et gaz arrivent à la valeur désirée, la température étant maintenue à une valeur de 273,7 K. Le système est laissé en l'état pour une durée allant de 5 à 34 heures afin d'attendre la fin de la formation. Dans les cas des carottes ayant une très faible perméabilité, un protocole est mis en place afin d'homogénéiser la distribution en hydrates. Ainsi, des cycles de dissociation et de reformation d'hydrates, par chauffage et refroidissement successif, sont appliqués à la carotte.

1.4.2 Dissociation des hydrates

1.4.2.1 Dissociation en phase *bulk*

L'étude de la dissociation des hydrates en phase *bulk* s'est développé afin de mieux connaître et décrire à la fois de façon qualitative et quantitative la cinétique de dissociation des hydrates. Pour atteindre cet objectif, des procédés et appareillages ont dus être mis en place afin de suivre le plus précisément possible l'évolution et l'avancement de ce phénomène dans le temps.

(Kim et al. ,1987) ont été les premiers à étudier la cinétique de dissociation des hydrates de méthane à l'aide du protocole suivant :

- formation des hydrates : pression de 7 MPa, température comprise entre 274 et 283 K, réacteur agité.
- Dépressurisation isotherme jusqu'à 0,5 bars au-dessus de la pression d'équilibre (pour la température fixée).
- Mise en attente du système dans un but d'homogénéisation.
- Dépressurisation rapide jusqu'à 1,7 bars en-dessous de la pression d'équilibre.

Ils ont imaginé un montage expérimental permettant de quantifier le méthane produit par la dissociation des hydrates (par la mesure de la pression et de la température dans un réacteur placé en aval du réacteur où a lieu la dissociation).

Afin de faire le lien avec la cinétique de dissociation, ils émettent les hypothèses que la température est homogène au voisinage des particules d'hydrate, la désorption de la molécule de méthane se fait à partir de la surface externe, et la destruction de la surface des particules est induite par la destruction de la structure de l'hydrate. Ainsi, la cinétique de dissociation est directement liée au taux de méthane libéré dans le réacteur aval.

Cependant, et comme nous l'avons vu précédemment, la dissociation des hydrates de méthane par dépressurisation n'est pas le seul procédé existant et ayant fait l'objet d'études. Le chauffage peut ainsi être utilisé afin d'amorcer la dissociation, seul ou en combinaison avec une dépressurisation.

(Kamath et al. ,1984) a ainsi étudié la dissociation des hydrates de méthane et de propane par chauffage, simplement à l'aide d'une double circulation d'eau chaude qui permet de fournir au système l'énergie nécessaire à la dissociation. La différence de température ΔT entre l'eau chaude et le système contenant les hydrates engendre un transfert thermique responsable de la dissociation.

Le couplage chauffage/dépressurisation a été utilisé par (Circone et al. ,2000) afin d'étudier la dissociation d'un bouchon d'hydrates. De la même façon que précédemment, l'appareillage est composé de deux réacteurs directement reliés entre eux, un dans lequel la formation et la dissociation des hydrates a lieu, l'autre qui permet de recueillir le gaz issu de la dissociation. La pesée de ce second réacteur permet de quantifier le nombre de molécules de gaz récupérées.

Pour (Circone et al. ,2000), la formation de glace agit comme un inhibiteur de la réaction de dissociation des hydrates.

1.4.2.2 Dissociation au cœur d'un sédiment

Dans la partie portant sur la formation des hydrates, la question de la formation au cœur d'une matrice sédimentaire a été abordée; différents appareillages ont été créés pour former mais également dissocier les hydrates. Une instrumentation, un peu différente de celle vue précédemment pour les hydrates en phase *bulk*, est nécessaire pour suivre l'évolution dans le temps de grandeurs telles que la pression et la température. La mesure de celles-ci permet de faire le lien avec la cinétique de dissociation.

(Yousif et al. ,1991) ont très tôt développé une technique et un protocole afin de suivre très précisément la dissociation des hydrates de méthane dans des carottes de grès. Leur appareillage est composé d'une carotte de sédiment réfrigérée par un bain thermostaté, de deux capteurs de pression (un à chaque extrémité de la carotte), d'un ballast pour récupérer le gaz libéré par la dissociation et de quatre électrodes au contact direct de la carotte sédimentaire. La dissociation s'amorce à la suite de la dépressurisation du système qui, après celle-ci, est laissé à pression et température de bain constant. Les deux pressions ainsi que la résistance électrique le long de la carotte sont enregistrées afin de suivre leur évolution dans le temps; le changement dans la résistance électrique leur permet de suivre le front de

dissociation des hydrates. De nombreuses courbes d'avancement de la quantité de gaz récupéré et du front de dissociation sont obtenues par cette méthode expérimentale (figure 1.7). Cependant, l'évaluation des transferts thermiques au cœur du sédiment (grâce à une éventuelle mesure de la température à divers endroits de la carotte) n'est pas effectuée.

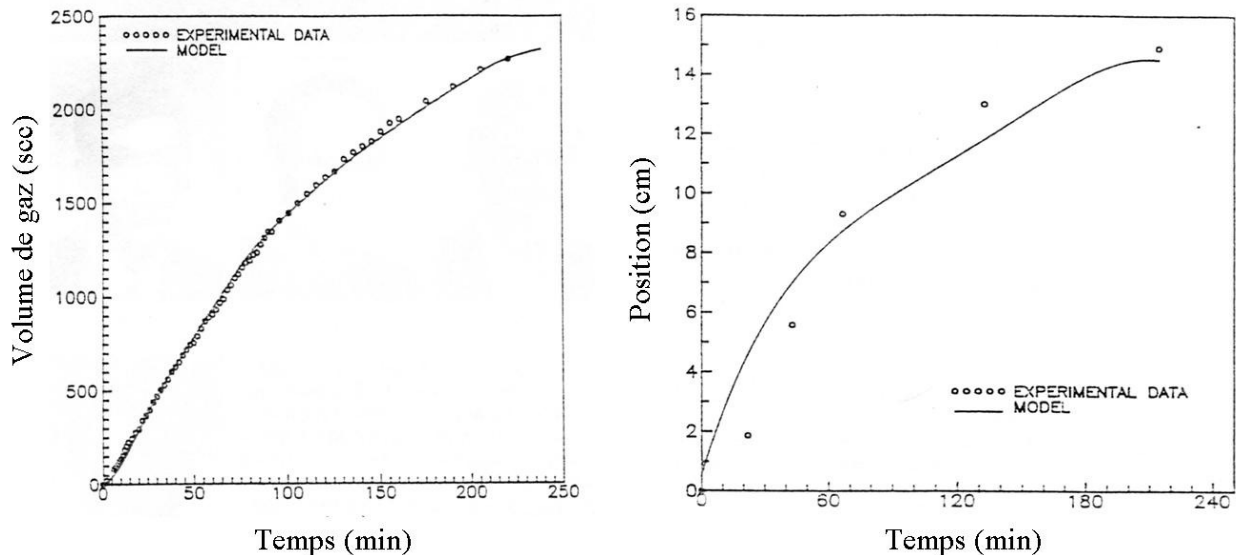


Figure 1.7 – (a) Volume de gaz produit, (b) Avancée du front de dissociation (Yousif et al. ,1991)

Un appareillage un peu plus complet est proposé par (Kono et al. ,2002) afin d'étudier les constantes cinétiques de dissociation k_d . Son appareillage composé d'un réacteur réfrigéré, d'un thermocouple, de deux capteurs de pression, d'un stabilisateur d'écoulement et d'un système de récupération du gaz dissocié (figure 1.6). L'introduction d'un thermocouple en plein cœur du sédiment leur permet donc de suivre l'évolution de la température. Afin de dissocier les hydrates, la pression est abaissée à une valeur de 2,72 MPa, la température étant maintenue à 273,5 K. Les résultats expérimentaux permettent le calcul des constantes cinétiques de dissociation pour les différents sédiments utilisés dans le réacteur. En effet, ils établissent que la constante dépend clairement de variables telles que la pression de dissociation, la température du bain et de la structure du milieu poreux (sédiment). Dans cette étude, les constantes trouvées représentent non seulement la cinétique de la réaction de dissociation à proprement parlé mais aussi tiennent compte des transferts de chaleur et de masse.

Avec le même type d'appareillage expérimental, (Liang et al. ,2005) s'intéressent à la cinétique de dissociation d'hydrates de méthane au sein de charbons actifs dans une fourchette de température de 275,8 K à 264,4 K; le phénomène de formation de glace au cours de la dissociation est donc étudié ici et son rôle d'inhibiteur est clairement mis en évidence

expérimentalement. Pour dissocier les hydrates formés au sein des charbons actifs, le système est laissé au repos pendant 4h (afin d'être sûr qu'il soit à l'équilibre) puis la pression est diminuée très lentement jusqu'à la pression d'équilibre (pour la température du bain réfrigérant), enfin la pression est abaissée très rapidement jusqu'à la pression atmosphérique et le système est totalement isolé de l'extérieur. Le suivi de l'augmentation de pression dans la cellule permet l'étude de la cinétique de dissociation. Les valeurs d'énergies d'activation et de constantes cinétiques sont calculées, à partir des données expérimentales, pour différents protocoles et conditions de dissociation.

L'étude de (Kneafsey et al., 2006) est une des plus récentes et des plus complètes sur l'étude de la formation et de la dissociation d'hydrates de méthane dans une carotte de sédiment partiellement saturée. La cellule utilisée dans cette étude, composée d'un tube en aluminium, de bouchons en Téflon pour limiter les transferts thermiques longitudinaux, de thermocouples plongeant dans la carotte sédimentaire et de capteurs de pression, est représentée sur la figure 1.8. La cellule en aluminium, dans laquelle les hydrates se forment et se dissocient, mesure 26,7 cm de longueur et 7,6 cm de diamètre (figure 1.8). De plus, cette cellule est placée dans un appareil de tomographie à rayons X: cette méthode leur permet de suivre précisément et en images l'évolution des hydrates, de l'eau et du gaz pendant la réaction de dissociation. Des cycles de formation et de dissociation (soit par chauffage soit par dépressurisation) sont appliqués au système. Les courbes d'évolution de la pression, de la température et de la quantité de gaz collecté au cours de la dissociation sont obtenues (figure 1.9). Des gradients de température (pouvant atteindre 1°C entre le cœur de la carotte sédimentaire et l'extrémité) se créent au cœur du sédiment et influent sur la cinétique de dissociation. La remontée en température jusqu'à la valeur de consigne s'effectue en deux temps. Au cours la dissociation, des comportements de « non-équilibre » sont observés au sein de la carotte. En effet, les valeurs de pression et de température enregistrées pendant cette réaction peuvent légèrement différer de celles vérifiant les conditions d'équilibre. L'auteur avance uniquement les erreurs de mesures comme explication pour ces comportements. Une déviation due aux transferts de masse au sein du milieu poreux n'est pas jugée satisfaisante du fait des valeurs de perméabilité trop faibles pour la matrice sédimentaire partiellement saturée en hydrate. Enfin, des anneaux de formation et de dissociation (dans lesquelles la densité en hydrate ou en eau est plus élevée que dans le reste de la section de la carotte) sont observées expérimentalement grâce aux images de tomographie à rayons X.

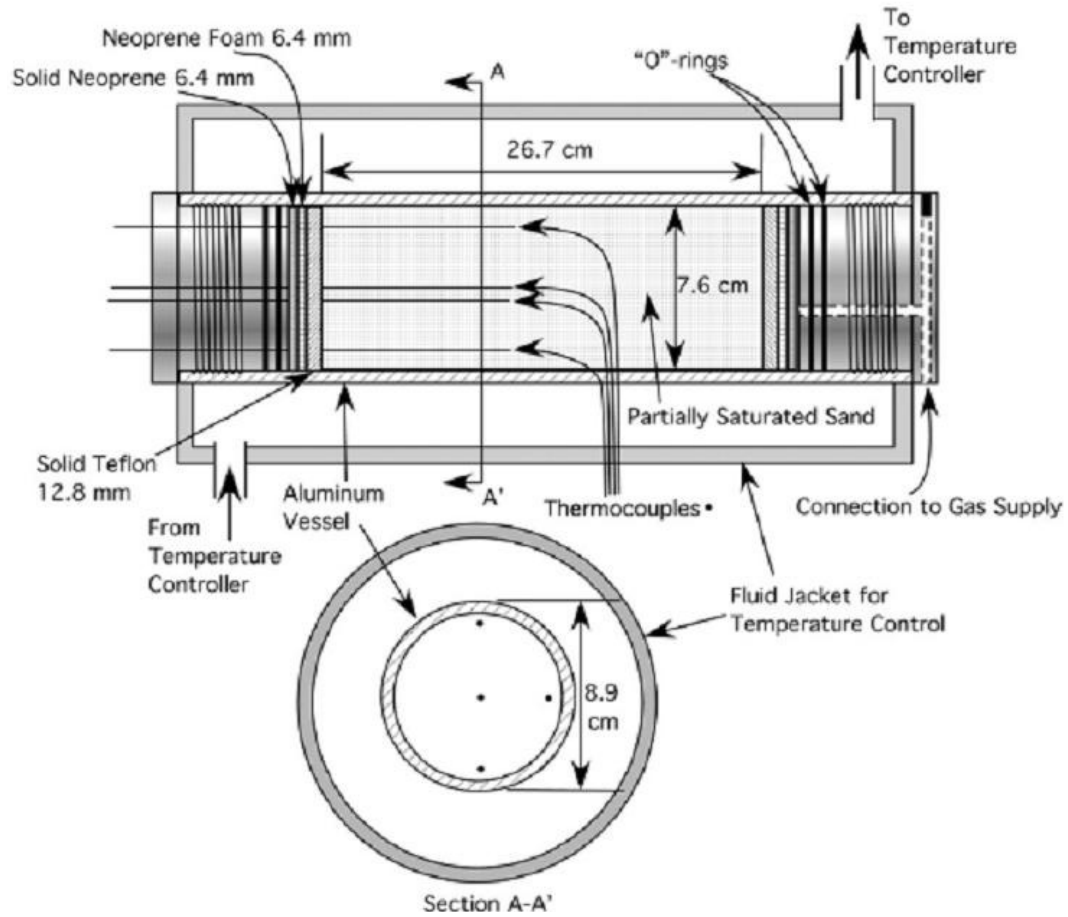


Figure 1.8 – Appareillage de (Kneafsey et al. ,2006) pour la dissociation des hydrates de méthane

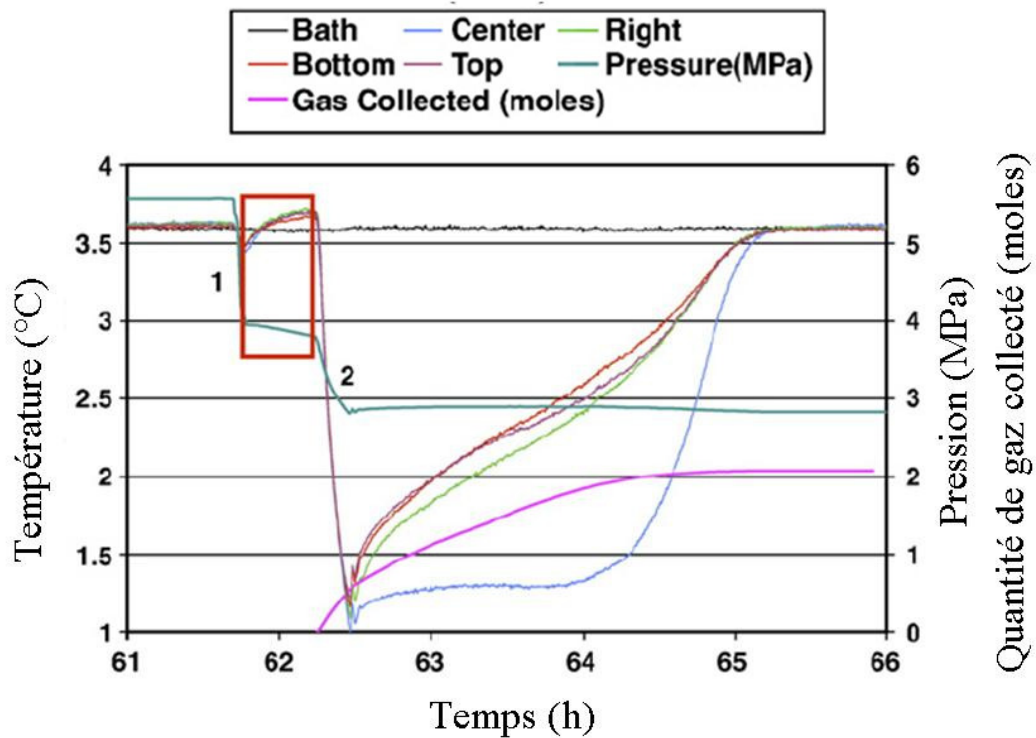


Figure 1.9 – Pression et température au cours de la dissociation (Kneafsey et al. ,2006)

2 Les écoulements dans les milieux poreux

Si l'on se réfère au cours de (Nicolas. ,2003), les milieux poreux désignent des matériaux pour lesquels la phase solide, fortement imbriquée avec la phase liquide, est fixe. Les sols, les roches et les couches sédimentaires sont des milieux poreux naturels. De façon artificielle, de nombreux matériaux sont poreux afin d'avoir des propriétés macroscopiques bien particulières (filtres, ...).

La caractérisation des milieux poreux se doit d'être précise et deux critères sont communément utilisés pour les définir

- le matériau contient des petits espaces vides, les pores, délimités par une matrice solide.
- le matériau est perméable à un écoulement de fluide.

Ces deux critères renvoient à deux caractéristiques d'un milieu poreux que sont la porosité et la perméabilité. Ces deux variables sont des grandeurs macroscopiques, estimées sur un volume constitué par le milieu poreux, contenant lui-même de nombreuses entités microscopiques, les pores.

2.1 Les milieux poreux

2.1.1 Les milieux poreux naturels

L'exploitation de milieux poreux est devenue une pratique commune dans des secteurs divers et variés; les roches et les sols sont les milieux poreux les plus exploités à l'heure actuelle. Afin de classifier les différentes couches géologiques selon la perméabilité, une étude géologique des sous-sols est nécessaire. La porosité des roches étudiées peut varier selon les conditions de pression et de température lors de la formation et de l'évolution géologique. Ainsi, les roches volcaniques ont des porosités très élevées (de l'ordre de 50-60 %) alors que des roches denses telles que le granit ont des porosités de l'ordre du pour cent. Les roches sédimentaires se sont formées à partir d'agglomération de grains cimentés entre eux: le grès admet une porosité de l'ordre de 10-20 % et le sable a une porosité de l'ordre de 30-40 %. La porosité de quelques matériaux sédimentaires est donnée dans le tableau 2.1.

Matériaux	Porosité	Matériaux	Porosité
Tourbe	60-80	Sols	50-60
Argile	45-55	Silt	40-50
Sable	30-40	Gravier	30-40
Grès	10-20	Calcaire	1-10

Tableau 2.1 – Porosité de divers matériaux sédimentaires

2.1.2 Les milieux poreux artificiels

Prenons l'exemple du béton : une certaine porosité est nécessaire afin de permettre un séchage lent et progressif. Ainsi, la porosité d'un béton classique est comprise entre 6 et 10 %. D'autres industries se doivent de bien maîtriser les procédés de fabrication pour arriver aux porosités voulues pour leur produit final. Ainsi, pour l'industrie papier, le contrôle de la porosité et de la structure poreuse joue un grand rôle. Entre un papier filtre très absorbant de porosité égale à 80 % et un papier calque dont la porosité se rapproche de 0, des méthodes de fabrication bien différents doivent être mises en œuvre et contrôlées. Enfin, le frittage est un procédé de consolidation d'un matériau qui peut entraîner une diminution importante de la porosité initiale du matériau par traitement thermique.

2.2 Caractérisation des milieux poreux

2.2.1 La porosité

Simplement, la porosité décrit la fraction de vide dans un milieu poreux, ainsi plus la porosité est élevée, plus le matériau comporte en volume des espaces vides (et pas forcément en nombre). Cette grandeur macroscopique, notée ε , est définie par la relation suivante

$$\phi = \frac{V_P}{V_0} = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume total}}$$

pour un solide totalement plein, elle est égale à 0 alors que pour un volume complètement vide, elle est égale à 1. La notion de fraction volumique de solide ϕ_{Sol} est également introduite comme grandeur complémentaire

$$\phi + \phi_{Sol} = 1 \quad (2.1)$$

Cette définition de la porosité est une définition 3D. On peut également la transposer à un rapport de surface (2D) et donc définir une porosité surfacique ϕ_s telle que

$$\phi_s = \frac{A_p}{A_0} = \frac{\text{surface des pores}}{\text{surface totale}} \quad (2.2)$$

si le milieu est homogène (la porosité ne dépend pas de la côte z), on obtient une égalité entre la porosité volumique et la porosité surfacique ($\phi_s = \phi$).

On peut très bien effectuer la même transposition pour le cas unidimensionnel et définir une porosité linéique ϕ_L (par des mesures de longueurs de segments occupés par le solide ou le vide). Si le matériau est homogène et isotrope, on a l'égalité $\phi = \phi_s = \phi_L$.

Pour des empilements de sphères de taille identique, la porosité peut être calculée et est donnée dans le tableau 2.2.

Structure	Porosité
Cubique faces centrées	25,95
Hexagonale compacte	25,95
Cubique centrée	32
Empilement aléatoire	38
Orthorombique	39,54
Cubique simple	42,7

Tableau 2.2 – Porosité d'empilements de sphères

2.2.2 L'aire spécifique

La grande surface interne de la matrice solide est une caractéristique de ces milieux poreux. A partir d'un milieu poreux de volume V_0 , on peut définir par S la surface interne des pores. L'aire spécifique d'un milieu poreux est définie comme le rapport

$$A_s = \frac{S}{V_0} \quad (2.3)$$

2.2.3 La saturation

L'espace poreux peut contenir une phase gazeuse, une ou plusieurs phases solides et une ou plusieurs phases liquides. Afin de bien quantifier ces différentes phases dans le milieu poreux, la notion de saturation est introduite et définie comme le rapport du volume de cette phase sur le volume poreux. La somme des saturations est égale à l'unité, ces différentes phases remplissant totalement l'espace poreux, d'où la relation de fermeture

$$\sum_j S_j = 1 \quad (2.4)$$

avec j qui peut être égale à g pour la phase gazeuse, l pour la phase liquide, s pour la phase solide (h pour l'hydrate, i pour la glace).

La saturation en matrice est également définie par

$$S_m = \frac{1 - \phi_0}{\phi_0} \quad (2.5)$$

avec ϕ_0 la porosité du milieu poreux.

2.3 Loi de Darcy

L'étude fondatrice des écoulements dans les milieux poreux a été réalisée par l'ingénieur Darcy en 1856 avec un « Mémoire sur les fontaines publiques de la ville de Dijon ». Il met en évidence une relation linéaire entre la vitesse de l'écoulement et le gradient de pression appliqué de part et d'autre du milieu poreux. Cette loi de Darcy s'applique à un milieu poreux homogène et isotrope parcouru par un écoulement à faible vitesse. Selon ces hypothèses, la vitesse moyenne de l'écoulement peut s'écrire

$$v_f = -\frac{k}{\eta} \frac{\Delta p}{L} \quad (2.6)$$

où η est la viscosité dynamique du fluide parcourant le milieu poreux, $\frac{\Delta p}{L}$ le gradient de pression appliqué au milieu de longueur L et k la perméabilité de ce milieu poreux. Ce paramètre est totalement indépendant de la nature du fluide et ne dépend que de la structure du réseau de pores du matériau. Nous verrons plus tard qu'un lien existe entre les propriétés géométriques du matériau et la perméabilité. Les perméabilités de quelques matériaux sont données dans le tableau 2.3. Enfin, la confusion entre la vitesse de filtre v_f et la vitesse v_i du fluide dans les pores doit être évitée. En effet, la vitesse de filtre est bien une moyenne de l'écoulement, effectuée sur un volume de poreux, ainsi la vitesse du fluide dans les pores (ou vitesse interstitielle) est définie par

$$v_i = \frac{v_f}{\phi} \quad (2.7)$$

la vitesse du fluide est clairement supérieure à la vitesse de filtre ($\phi < 1$).

Matériaux	Perméabilité
Gravier	$10^{-7} - 10^{-9}$
Sable	$10^{-9} - 10^{-12}$
Tourbe	$10^{-11} - 10^{-13}$
Roche pétrolifère	$10^{-11} - 10^{-14}$
Sable fin, silt	$10^{-12} - 10^{-16}$
Argile stratifiée	$10^{-13} - 10^{-16}$
Grès	$10^{-14} - 10^{-16}$
Calcaire	$10^{-16} - 10^{-18}$
Granite	$10^{-18} - 10^{-23}$
Argile compacte	$10^{-16} - 10^{-24}$

Tableau 2.3 – Perméabilité de quelques matériaux [m^2]

De façon générale, la loi de Darcy peut être écrite sous forme vectorielle de la façon suivante

$$\vec{v}_f = \vec{u} = \frac{\vec{Q}}{\Sigma} = -\frac{k}{\eta}(\vec{\nabla}p - \rho\vec{g}) \quad (2.8)$$

en prenant en compte la gravité et avec u la vitesse moyenne du fluide (nouvelle notation par souci de clarté), Q le débit volumique sur la section totale Σ du milieu poreux. Dans un milieu isotrope, la perméabilité k est un scalaire tandis que, plus généralement, elle est représentée par un tenseur de rang deux.

Enfin, en tenant compte de la loi de Darcy, on observe que l'écoulement moyen admet les caractéristiques d'un écoulement à potentiel alors qu'à petite échelle les effets visqueux prédominent (l'écoulement dans chaque pore est gommée par cette loi) ; l'étude d'un milieu poreux courant tel que la cellule de Hele Shaw permet de vérifier simplement ce résultat (Nicolas, 2003).

2.4 Ecoulements diphasiques

Dans cette partie, uniquement l'écoulement à deux phases non miscibles sera traité. En effet, l'étude portant sur la dissociation des hydrates de méthane, deux fluides vont coexister au cœur du sédiment (l'eau et le méthane), ce sera donc uniquement ce point précis qui nous intéressera ici.

Dans la situation où deux fluides coexistent, la loi de Darcy peut être écrite pour chacun des deux fluides. Cependant, le terme de perméabilité k comme nous l'avons vu ci-dessus ne suffit plus. En effet, la gêne mutuelle entre les deux fluides doit être prise en compte, l'eau peut perturber l'écoulement du gaz dans le poreux et inversement. La notion de perméabilité relative est donc introduite afin de caractériser ce phénomène. La loi de Darcy est ainsi réécrite pour chacun des fluides

$$\begin{aligned} \vec{u}_l &= \frac{\vec{Q}_l}{\Sigma} = -\frac{K.k_{rl}}{\eta_l} \cdot (\vec{\nabla}p_w - \rho_w\vec{g}) \\ \vec{u}_g &= \frac{\vec{Q}_g}{\Sigma} = -\frac{K.k_{rg}}{\eta_g} \cdot (\vec{\nabla}p_g - \rho_g\vec{g}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

avec \vec{g} l'accélération de la pesanteur, k_{rl} et k_{rg} les perméabilités relatives pour l'eau et le gaz et K la perméabilité absolue du milieu poreux. Dans ces expressions, les pressions p_w et p_g interviennent. La différence entre ces deux pressions est égale à la pression capillaire P_c , fonction de la porosité ϕ_0 et de la perméabilité k .

Perméabilités relatives

Pour un couple de fluide eau-gaz (eau fluide mouillant), les courbes des perméabilités relatives en fonction de la saturation en eau sont données sur la figure 2.1. Ces résultats ont été obtenus expérimentalement pour un échantillon saturé en eau, en présence de gaz, dans lequel on injecte graduellement un débit de gaz de plus en plus élevé, correspondant à une suite d'écoulements permanents diphasiques. La perméabilité au gaz augmente lorsque la saturation en eau dans le milieu diminue, jusqu'à une valeur maximale atteinte pour une fraction irréductible d'eau. Lorsque l'eau est la phase mouillante, on note que la perméabilité k_{rg} à la saturation irréductible S_{li} en eau est nettement supérieure à la perméabilité k_{rw} à la saturation résiduelle en gaz S_{gr} . Le fait que l'écoulement soit diphasique réduit en général la capacité totale de l'écoulement dans le milieu poreux.

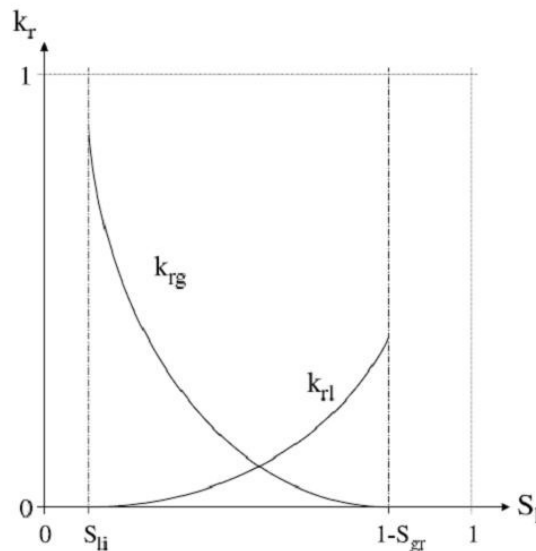


Figure 2.1 – Perméabilités relatives en fonction de la saturation en eau

2.5 Modèles de perméabilités

Les modèles de perméabilité veulent établir un lien entre la perméabilité k et la géométrie du réseau de pores. La modélisation la plus classique consiste à considérer le milieu poreux comme un assemblage de canaux connectés les uns aux autres. Cependant, cette modélisation peut dans certains cas aboutir à des valeurs de perméabilités très éloignées de la réalité.

L'objectif de cette partie n'est pas de donner une liste la plus complète possible de tous les modèles existants mais d'explicitier les modèles utilisés dans cette étude et les limites de ceux-ci. Pour une liste plus complète, l'auteur pourra se tourner vers la thèse de (Bonneyoy, 2005).

2.5.1 Modèle de Carman-Kozeny (Kozeny. ,1927)

Pour étudier ce modèle, la notion de tortuosité doit être introduite. On considère que dans un échantillon de longueur L un canal traversant de part et d'autre l'échantillon a une longueur effective $L_e > L$ du fait d'une certaine tortuosité τ , définie comme le rapport entre ces deux longueurs

$$\tau = \frac{L_e}{L} \quad (2.10)$$

Dans le modèle de Carman-Kozeny, on cherche à exprimer la perméabilité selon l'aire spécifique A_s . Dans un échantillon de longueur L et de section A comprenant n pores tortueux par unité de surface, la surface de contact fluide/solide (pour une taille de grains a) est égale à

$$S = (nA).(2\pi aL_e) \quad (2.11)$$

et l'aire spécifique

$$A_s = 2\pi na\tau \quad (2.12)$$

la porosité est donc égale à

$$\phi = n\pi a^2\tau \quad (2.13)$$

et

$$A_s = \frac{2\phi}{a} \quad (2.14)$$

on arrive à l'expression de la perméabilité

$$k = c_0 \cdot \frac{\phi^3}{A_s^2} \quad (2.15)$$

La constante c_0 , appelé constante de Kozeny, peut être mesurée expérimentalement. Pour $c_0 = 0,2$, la relation prend le nom de Carman-Kozeny.

2.5.2 Corrélation pour un empilement de sphères

Dans le cas d'un empilement aléatoire de sphères de diamètres identiques d , l'équation de Kozeny peut être utilisée avec des corrélations d'origines expérimentales pour le calcul de la constante c_0 . Les corrélations données ci-dessous sont valables dès que le profil de vitesse est établi et lorsque les effets de paroi sont négligeables (diamètre de la conduite supérieur à 10 fois le diamètre d'une sphère).

Pour un empilement de sphères de diamètre d , l'aire spécifique A_s est égale à $6/d$, la porosité étant de l'ordre de 38 % pour un empilement aléatoire, l'utilisation de la formule de Kozeny avec une constante $c_0 = 0,2$ donne une l'expression suivante pour la perméabilité

$$k = \left(\frac{d}{35,5} \right)^2 \quad (2.16)$$

A partir de données expérimentales de l'Institut Français du Pétrole, (Bear. ,1972) établit une relation empirique de la perméabilité

$$k = \left(\frac{d}{40,3} \right)^2 \quad (2.17)$$

2.5.3 Limites de ces modèles

Il est intéressant de connaître les limites et les cas pour lesquels ces modèles peuvent être mis en défaut. Les milieux poreux réels sont en général constitués de « zones mortes » (canaux obturés, canaux sans écoulement) qui ne contribuent pas à la perméabilité tout en contribuant à la porosité (figure 2.2). D'autre part, la condition d'homogénéité n'est pas toujours réalisée en pratique. Ainsi, dans ces situations, les modèles donnent des valeurs de perméabilité qui peuvent s'éloigner de la réalité.



Figure 2.2 – Zone morte dans un milieu poreux

2.6 Conductivités thermiques

La question de la conductivité thermique d'un milieu poreux rempli d'un ou plusieurs fluides reste d'actualité et n'admet pas aujourd'hui de réponses générales pour toutes les situations existantes. En effet, afin de calculer cette conductivité, on se doit de prendre en compte la conductivité thermique de la matrice poreuse et celle des différents composants présents dans le milieu poreux en tenant compte de la place qu'ils occupent. De nombreux modèles sont ainsi apparus.

Les trois règles de mélange les plus classiques et les plus utilisées sont décrites afin de donner la base de toute réflexion sur le sujet: le modèle arithmétique, le modèle harmonique et le modèle géométrique.

2.6.1 Modèle arithmétique

$$\lambda_{ari} = \frac{\left(\sum_n \mu_n \lambda_n \right)}{\sum_n \mu_n} \quad (2.18)$$

avec λ_n la conductivité thermique des composants et μ_n la part volumétrique du composant n dans le système. Dans les composants, il est indispensable de compter le matériau formant la matrice sédimentaire. En ce qui concerne la part volumétrique, elle s'exprime selon la porosité ϕ du milieu poreux et des saturations S_n de chacun des composants. Ces écritures sont également valables pour l'écriture des deux autres modèles ci-dessous.

2.6.2 Modèle harmonique

$$\lambda_{har} = \frac{\sum \mu_n}{\sum \mu_n / \lambda_n} \quad (2.19)$$

2.6.3 Modèle géométrique

$$\lambda_{geo} = \left(\prod \lambda_n^{\mu_n} \right)^{1/\sum \mu_n} \quad (2.20)$$

Les modèles présentés ci-dessus sont le point de départ de toute réflexion sur la conductivité thermique d'un milieu poreux saturé. De nombreuses extensions de ces modèles existent pour des cas bien précis. Dans le cas des hydrates de gaz sédimentaires, (Henninges et al. ,2002) ont effectué une étude très complète sur la conductivité thermique des champs hydratifères. Ils concluent que le modèle géométrique donne les résultats les plus cohérents avec les données de champ. En effet, les résultats obtenus par le modèle géométrique et ceux tirées des données géothermiques du champ Mallik sont comparables dans 90 % du domaine d'étude.

Pour finir sur la conductivité, et donner au lecteur une nouvelle piste de réflexion, l'étude récente de (Lv et al. ,2006) se penche sur l'impact de la microstructure sur la réponse thermique d'un milieu poreux et note que celle-ci peut grandement influencer sur le temps de réponse du milieu à une sollicitation thermique.

3 Les modèles de dissociation des hydrates sédimentaires

La récupération du gaz contenu et piégé dans les champs hydratifères passe par la dissociation de ces hydrates et donc par une bonne connaissance de tous les phénomènes impliqués dans celle-ci. Afin de mettre en œuvre les meilleurs procédés pour la récupération du gaz, la prédiction de l'état d'avancement de la dissociation, des quantités de gaz potentiellement récupérables, des conditions en pression et en température dans le milieu au cours du temps et des autres facteurs importants à maîtriser dans ces procédés, est un enjeu capital et déterminant pour ce scénario. Les modèles numériques se sont donc multipliés et développés afin de caractériser le phénomène de dissociation des hydrates de gaz sédimentaires. L'objectif de cette partie est dans un premier temps d'avoir un historique des différents modèles proposés au cours de ces trente dernières années puis de noter l'avancée qu'ils ont permis pour la compréhension du phénomène de dissociation des hydrates sédimentaires. Ainsi, et afin d'arriver à cet objectif, seront données ci-dessous les grandes lignes, les caractéristiques et les hypothèses sur lesquelles les modèles se fondent. Uniquement les modèles ayant un côté novateur ou universel seront explicités très précisément. Pour plus de détails sur les autres modèles, nous invitons le lecteur à se référer aux articles mentionnés. Dans le même temps, les méthodes numériques utilisées pour la résolution de ces modèles sont explicitées afin de mettre en avant leur importance et leur évolution.

La modélisation du procédé de dissociation des hydrates de méthane par dépressurisation a été étudiée par de très nombreux auteurs.

(Makogon. ,1974) imagina la dissociation comme un processus de mouvement d'une frontière et se servit de l'équation classique de Stefan pour décrire cette évolution et quantifier cette avancée de frontière. Dans ce modèle, un front de dissociation est imaginé et sépare le réservoir d'hydrate en deux zones : la zone gaz et la zone hydrate. Les équations gouvernant le mouvement du gaz dans chacune des zones sont écrites séparément. Des solutions « self-similar » (semblable) pour le profil en pression sont obtenues après linéarisation des équations. La libération d'eau au cours de la réaction de dissociation n'est pas prise en compte

dans ce modèle (c'est à dire qu'elle ne modifie pas les propriétés microscopiques du matériau, par exemple la perméabilité ou la conductivité).

(Verigin et al. ,1980) ont étendu le modèle de (Makogon. ,1974) en y ajoutant les équations de conservations de masse en gaz et en eau au niveau du front de dissociation. La libération d'eau due à la dissociation des hydrates de méthane est étudiée et ils font l'hypothèse qu'elle est stationnaire et n'affecte pas l'écoulement de gaz dans le système. Dans ces premiers modèles, le processus de dissociation des hydrates est traité comme un processus isotherme.

(Holder et al. ,1982) s'intéressent aux transferts de masse et de chaleur au cours de cette réaction pour un réservoir d'hydrate situé en-dessous d'une poche de gaz naturel libre. Dans ce modèle, la dissociation d'hydrate n'a lieu seulement qu'à l'interface hydrate/gaz libre. La distribution de température dans la zone gaz est décrite à l'aide d'une équation faisant intervenir uniquement la conductivité thermique du milieu. Une équation de conservation est écrite pour décrire l'écoulement de gaz, équation dans laquelle le gradient de pression et la vitesse d'écoulement sont liés par la loi de Darcy. L'équation d'échange énergétique au niveau de l'interface leur permet de quantifier la quantité d'hydrates dissociés.

L'écoulement d'eau au cours de la dissociation d'hydrate a été pris en considération par (Burshears et al. ,1986). Ils étendent le modèle de (Holder et al. ,1982) en ajoutant l'équation de conservation massique pour l'eau au front de dissociation. Cependant, le phénomène de transfert thermique convectif est totalement mis de côté et non considéré dans la zone où l'eau et le gaz coexistent. (Selim et al. ,1989) se penchent sur le problème de la dissociation d'hydrate par stimulation thermique (réchauffement). Dans leur modèle 1D, les transferts thermiques par convection et conduction sont pris en compte tout en faisant l'hypothèse que l'eau contenue dans le réservoir est stationnaire et que la température de la paroi reste constante. Une expression analytique de la distribution de température dans le réservoir est établie dans l'étude.

(Yousif et al. ,1991) furent une des premières équipes à proposer une étude complète de la dissociation des hydrates de gaz ; cette étude, à la fois expérimentale et théorique, trouve son origine dans la volonté de simuler les procédés de production de gaz dans un sédiment de type *grès* par un mécanisme de dépressurisation. L'originalité de ce modèle, si on le compare aux autres modèles de l'époque, est de considérer les bilans de matière et de quantité de mouvement pour les trois phases présentes (eau, gaz, hydrate) dans le milieu poreux. En effet, dans les modèles proposés précédemment ou à la même époque, les équations d'écoulement n'étaient pas introduites dans la zone hydrate (zone dans laquelle les hydrates sont encore

stables ou en cours de dissociation), une unique équation d'avancée de front de dissociation était introduite dans le modèle et on ne s'intéressait précisément qu'à la zone sans hydrates. Cette vision de la dissociation est évidemment trop réductrice et les phénomènes de transfert de matière doivent être également pris en compte dans la zone hydrate. Ce changement de point de vue pour la zone hydrate va de pair avec la prise en considération d'une cinétique de dissociation pour les hydrates de gaz. En effet, l'étude de (Kim et al. ,1987), publiée quelques années auparavant, propose une cinétique pour la dissociation des hydrates liée aux conditions extérieures. Ainsi, comme la zone hydrate est étudiée avec plus d'attention et n'est plus considérée comme une zone inerte où la dissociation ne se produit qu'à la frontière, ce modèle de cinétique est nécessairement introduit dans le modèle.

Le modèle théorique proposé par (Yousif et al. ,1991) est un modèle triphasique (eau/gaz/hydrate) 1D pour lequel il considère que la réaction de dissociation des hydrates est un processus isotherme (aucun gradient de température ne se crée au sein du milieu poreux). La dépressurisation est considérée comme le mécanisme entraînant la dissociation (la force motrice est alors la différence de pression, ΔP , entre la pression d'équilibre et la pression réelle au bord du système).

Par souci de simplicité, il considère que la dépressurisation est isotherme (en notant que cette hypothèse n'est valable que si la pression à la frontière n'est pas trop éloignée de la pression d'équilibre). Ainsi, en introduisant la loi de Darcy,

$$v_x = -(Kk_r/\mu) \cdot \partial p / \partial x \quad (3.1)$$

les équations de transport gouvernant la dissociation des hydrates et les écoulements d'eau et de gaz dans le milieu poreux peuvent s'écrire

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho_w Kk_{rw}}{\mu_g} \frac{\partial p_g}{\partial x} \right) + \dot{m}_w = \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_w S_w) \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho_g Kk_{rg}}{\mu_g} \frac{\partial p_g}{\partial x} \right) + \dot{m}_g = \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_g S_g) \quad (3.3)$$

$$-\dot{m}_H = \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_H S_H) \quad (3.4)$$

où la quantité $-\dot{m}_H$ représente le taux massique d'hydrate dissocié par unité de volume. Les quantités \dot{m}_w et \dot{m}_g représentent respectivement les taux massiques d'eau et de gaz produit par unité de volume par la réaction de dissociation, ces quantités sont liées par l'égalité

$$\dot{m}_H = \dot{m}_g + \dot{m}_w \quad (3.5)$$

on peut également écrire l'égalité

$$\dot{m}_g = m_H \frac{\dot{M}_g}{N_H M_w + M_g} \quad (3.6)$$

les quantités \dot{m}_w et \dot{m}_g étant liées par le biais du nombre d'hydratation N_H et des masses moléculaires M_w et M_g .

Comme nous en avons parlé précédemment, il introduit une cinétique de dissociation des hydrates de méthane à travers le modèle de Kim-Bishnoi tel que

$$\dot{m}_g = k_d A_S (p_e - p) \quad (3.7)$$

Concernant le calcul de la surface spécifique A_S occupée par l'eau et le gaz, le modèle des cylindres parallèles est utilisé

$$A_S = (\phi_{wg}^3 / 2K)^{1/2} \quad (3.8)$$

avec ϕ_{wg} le volume occupé par l'eau et le gaz par unité de volume de milieu poreux et K la perméabilité locale du milieu poreux qui sont des grandeurs évolutives dans le temps. Une relation empirique entre ces deux grandeurs est obtenue à partir de données de champ d'un réservoir constitué du même sédiment. Les perméabilités relatives et la pression capillaire sont tirées de l'étude de (Amyx et al. ,1960).

Un schéma centré aux différences finies est utilisé pour discrétiser le système d'équations obtenu. La résolution numérique est effectuée à l'aide d'une méthode de type Newton-Raphson. Les calculs numériques sont effectués pour une carotte sédimentaire partiellement saturée à laquelle une dépressurisation est appliquée à une extrémité et des conditions de non-écoulement sont appliquées aux autres frontières.

De nombreux résultats numériques sont proposés pour une carotte sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane tels que la distribution en pression, en saturation en eau, gaz et hydrate, l'évolution de la porosité et de la perméabilité, l'avancée du front de dissociation et de la quantité de gaz dissocié au cours de la dissociation.

Un front en pression très marqué apparaît au cœur de la carotte sédimentaire et avance au cours de la dissociation. En arrière de ce front, les saturations (gaz, eau et hydrate) sont à leurs valeurs initiales tandis que devant celui-ci se trouve une zone contrôlée par la cinétique de dissociation et des hétérogénéités en pression. Cette zone, qui ne se limite pas à un seul point ou à une surface de la carotte (comme on peut l'observer pour les précédents modèles), s'étend dans la carotte (figure 3.1(a)) et la première conclusion de l'étude de (Yousif et al. ,1991) est de noter que la dissociation a lieu dans une grande partie de la carotte à un instant t

donné : la réaction de dissociation n'est pas immédiate et engendre une distribution hétérogène des saturations dans le milieu poreux. Sur la figure 3.1(a), la zone de dissociation se distingue clairement et s'étend dans plus de la moitié de la carotte sédimentaire. Un phénomène de surpression est également observé sur les courbes obtenues; au début de la dissociation, la quantité de gaz généré par la réaction est supérieure à celle capable de s'écouler dans le milieu poreux (sédiment partiellement saturé en hydrate), la saturation en gaz augmente donc dans les zones où les hydrates se dissocient. Une fois la réaction de dissociation avancée, ce pic de saturation se « lisse » du fait de l'augmentation des perméabilités absolues et relatives (la phase hydrate se dissocie et libère de l'espace dans le milieu poreux). L'existence d'une zone riche en eau est également mise en évidence dans la carotte sédimentaire au cours de la dissociation; l'eau est comprimée sur la zone hydrate par le gaz accumulé au début de la carotte.

L'évolution de la perméabilité absolue du milieu sédimentaire est tracée sur la figure 3.1(b). Ce gain en perméabilité, de part la dissociation de la phase hydrate remplissant en partie à l'état initial le milieu poreux et participant donc « artificiellement » et « temporairement » à la faible perméabilité de celui-ci, évolue dans le temps, se déplaçant vers le fond de la carotte; un coefficient 100 existe entre la perméabilité du milieu partiellement saturé en hydrate et la perméabilité du milieu poreux sans hydrate (égale à 65 md sur la figure 3.1(a), valeur pour $t = 85$ min dans la zone où les hydrates sont dissociés). Un détail important est d'observer le caractère progressif (en espace) de la diminution en perméabilité du sédiment (ce n'est pas un front marqué qui se déplace dans le temps). Le dernier résultat intéressant du modèle est la quantité de gaz produit par le processus de dissociation en s'intéressant à l'évolution de cette quantité dans le temps (figure 3.2). Cette évolution admet un profil semi-parabolique pour lequel le maximum de production est atteint au milieu du processus de dissociation (lorsque la zone de dissociation des hydrates est la plus étendue possible).

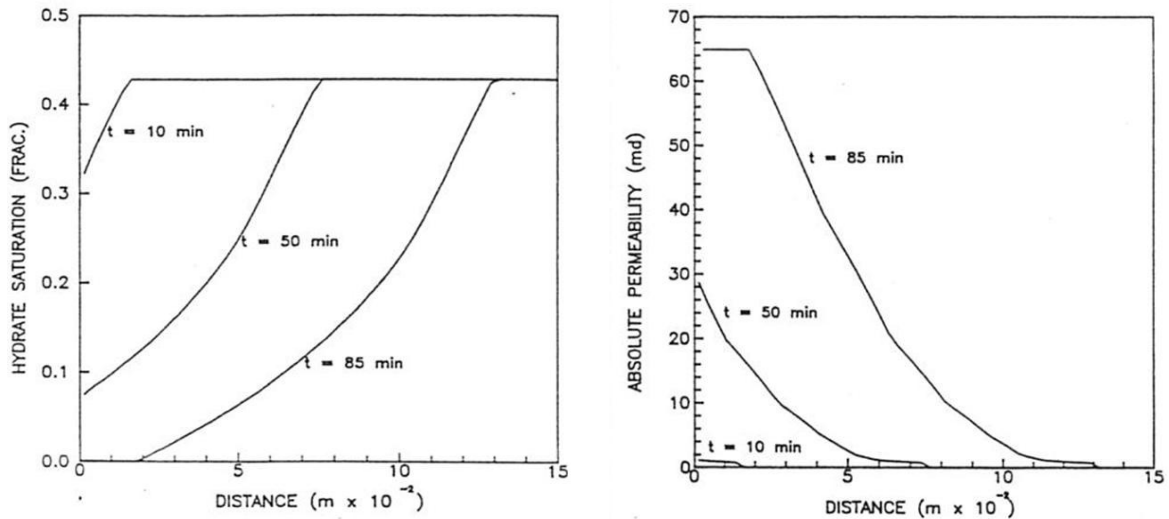


Figure 3.1 – (a) Saturation en hydrate dans la carotte à différents instants, (b) Evolution de la perméabilité absolue K au cours de la dissociation (Yousif et al. ,1991)

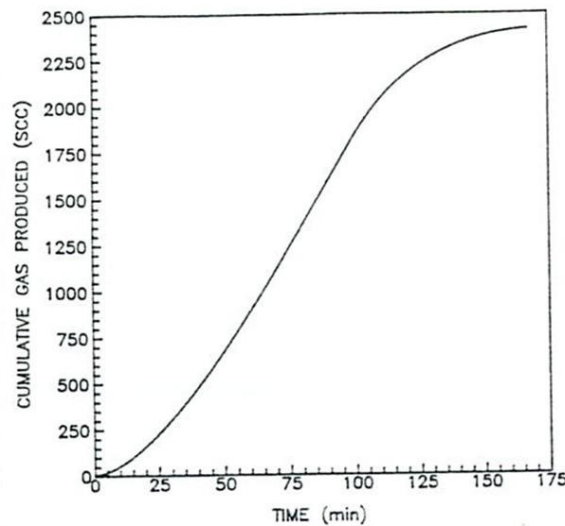


Figure 3.2 – Production de gaz au cours de la dissociation (Yousif et al. ,1991)

Le modèle, défini ci-dessus, est très intéressant de par la prise en compte de la cinétique de la réaction, des perméabilités absolues et relatives fonctions de la porosité et évolutives dans le temps et de l'étude des saturations en gaz et en eau dans tout le domaine; il représente une base et un « point de départ » pour beaucoup d'autres modèles et font naître beaucoup de questions auxquelles nous tenterons de répondre dans cette étude, notamment sur l'importance des transferts thermiques dans le sédiment au cours de la dissociation et sur l'impact des surpressions (vues ci-dessus) sur la réaction de dissociation.

(Kamath et al. ,1984) utilisa la stimulation thermique (injection d'eau chaude) pour la dissociation d'hydrates et étudia l'enthalpie de dissociation des hydrates pour différents gaz. Les résultats de l'étude montre que les transferts thermiques et le taux d'hydrates dissociés est

une fonction puissance de la différence de température entre celle du réservoir d'hydrates au début et celle de l'eau chaude injectée. Une équation de type Clausius-Clapeyron est obtenue afin de calculer l'enthalpie de dissociation des hydrates.

L'extension du modèle de (Makogon. ,1974) a été également effectuée par Bondarev & Cherskiy (Makogon. ,1997) par l'introduction du processus de transfert de chaleur au sein du milieu poreux. L'équation énergétique de convection-diffusion dans les zones gaz et hydrate est utilisée. (Makogon. ,1997), par une linéarisation des équations, reporte l'expression analytique pour les profils de température et de pression (à une dimension). Cependant, ce modèle néglige les équations de conservation matière au front de dissociation.

(Tsyppkin. ,2000) considère également la présence de ce front de dissociation et sépare le réservoir d'hydrate en deux zones au cours de la dissociation. Dans son modèle unidimensionnel multiphasique, l'écoulement de l'eau et du gaz sont décrit et les équations de bilan matière au front sont incluses dans le système. Il obtient des solutions par similitude pour la température et la pression *via* une méthode de perturbation. (Masuda et al. ,1999) traitent le processus de dissociation comme un problème cinétique à l'aide du modèle de Kim-Bishnoi. Dans ce modèle, la force motrice pour la dissociation est la différence entre la pression d'équilibre et la pression du gaz au cœur du sédiment.

(Moridis et al. ,1998) ont ajouté un module pour la dissociation des hydrates dans le simulateur de réservoir général TOUGH2. L'écoulement du gaz et de l'eau est considéré ainsi que les transferts thermiques par conduction et convection.

(Durgut et al. ,1996) ont développé un modèle numérique relativement complet pour la production de gaz par injection d'eau chaude. Le système d'équations résolu est composé d'une équation appelée « pressure equation » (obtenue par combinaison des équations de conservations de masse pour l'eau et le gaz, de la loi de Darcy et de la relation de fermeture) et d'une équation énergétique dans laquelle interviennent les enthalpies de l'eau et du gaz et les gradients de température *via* la loi de Fourier (pour la zone hydrate, cette équation se limite à une équation de conduction de la chaleur).

L'originalité de ce modèle réside dans la résolution numérique et plus précisément dans la méthode choisie. En effet, (Durgut et al. ,1996) font appel à une méthode de type IMPES (IMplicit Pressure EXplicit Saturation) qui est une des méthodes voire la méthode la plus utilisée pour la résolution d'écoulement multiphasique au sein d'un milieu poreux. Elle consiste en l'utilisation d'une méthode d'Euler implicite pour le calcul de la pression et d'une méthode explicite pour celui de la saturation. Elle permet ainsi un gain non négligeable en temps de calcul par rapport à une méthode d'Euler totalement implicite mais permet

cependant une convergence dans la solution. Cette méthode prend naissance dans le fait que les variations de pression entraînent celles en saturation et que la « pressure equation » est composée de termes potentiellement raides. L'étude de (Durgut et al. ,1996) propose une solution en résolvant implicitement les équations en pression et température puis trouvent les valeurs des nouvelles saturations explicitement (méthode IMPTES). La distribution en température au sein du milieu poreux à différents instants au cours de l'injection d'eau chaude montre un profil irrégulier en paliers : la réaction de dissociation des hydrates étant une réaction endothermique, l'énergie « acheminée, transmise » par le biais de l'eau chaude est absorbée par les hydrates en cours de dissociation et ne participe plus au réchauffement du système, des paliers en température se créent donc entre les zones où la dissociation est terminée, celles où les hydrates sont en cours de dissociation et celles où le système n'a pas encore évolué.

(Sung et al. ,2002) proposent une étude numérique pour la production de gaz à partir d'un réservoir d'hydrates de méthane stimulé par l'injection d'inhibiteurs. Ils supposent que l'inhibiteur, le méthanol dans cette étude, est parfaitement dilué dans l'eau injectée et n'existe que dans la phase liquide. A l'aide d'une étude paramétrique, les facteurs clés de ce processus sont identifiés et l'importance et l'intérêt de l'inhibiteur au cours de la réaction de dissociation sont mis en évidence.

(Ahmadi et al. ,2000) et (Ji et al. ,2001) ont utilisé parallèlement les modèles de (Verigin et al. ,1980) et de Bondarev & Cherskiy (Makogon. ,1997). Dans ce modèle, des solutions « self-similar » pour la température et la pression sont trouvées après linéarisation des équations gouvernant le système. Les résultats amènent à un système couplé d'équations algébriques afin de calculer la nouvelle position du front de dissociation, la température et la pression au niveau de ce front. Ce système d'équations est résolu à l'aide d'une méthode itérative.

(Ahmadi et al. ,2004) traite la production de gaz naturel à l'aide d'un puits de dépressurisation dans des réservoirs d'hydrates. La pression dans le puits est considérée comme constante, le réservoir étant partiellement saturée en hydrates. Deux zones bien séparées constituent le réservoir: la première dans laquelle coexistent les hydrates et le gaz, la deuxième où l'eau et le gaz s'écoulent. La séparation entre ces zones caractérise le front de dissociation, situé au niveau du puits au début du processus et qui s'éloigne au fur et à mesure de celui-ci. Une équation de diffusion gouverne la distribution en pression au sein du réservoir et celle en température est définie par une équation de diffusion-convection dans les deux zones. Dans le cas général, la température et la pression d'équilibre au front de dissociation sont dépendantes

du temps. Afin de quantifier et de caractériser cet équilibre, une relation d'équilibre de phase est écrite entre la température T_D et la pression P_D au front (Makogon. ,1997)

$$\log P_D = a(T_D - T_0) + b(T_D - T_0)^2 + c \quad (3.9)$$

avec $T_0 = 273.15$ K, P_D est exprimée en Pa et les quantités a , b et c des constantes empiriques fonctions de la composition des hydrates. A partir des données d'équilibre en pression et température des hydrates de méthane, (Ji et al. ,2001) ont obtenu les valeurs suivantes

$$a = 0,0342 \text{ K}^{-1}, b = 0,0005 \text{ K}^{-2}, c = 6,4804$$

La chaleur de dissociation par kilogramme d'hydrate est donnée par la relation (Kamath et al. ,1984)

$$\Delta H = A + BT_D \quad (3.10)$$

où T_D est la température de dissociation, A et B des constantes telles que

$$A = -1050 \text{ J/kg}, B = 3\,527\,000 \text{ J/(kg.K)}$$

Une équation de bilan énergétique est également écrite au niveau du front en faisant intervenir cette chaleur de dissociation ΔH , les capacités calorifiques du gaz, les températures et les conductivités thermiques. Une dernière équation de bilan massique est finalement écrite au front en tenant compte des vitesses de Darcy du gaz dans chacune des deux zones. Ces équations sont résolues à l'aide d'une méthode aux différences finies. A chaque itération, la variation du front de dissociation est calculée et permet de trouver les nouvelles valeurs de pression et de température d'équilibre.

Les résultats numériques obtenus par ce modèle sont comparés à ceux des études de (Makogon. ,1997) et de (Ji et al. ,2001), études fondées sur le modèle d'équilibre de réaction et sur la linéarisation des équations par le biais d'une solution « self-similar ».

Plusieurs observations et conclusions se dégagent de cette étude :

- la pression dans le puits contrôle le taux de production de gaz et le mouvement du front de dissociation. Une basse pression dans le puits favorise la production de gaz et accélère l'avancée de la frontière.
- la température du réservoir affecte le mouvement du front : cependant, la quantité de gaz extrait n'est pas sensible aux petites variations de température du réservoir.
- la température et la pression de dissociation varient très doucement avec le temps.
- ces deux grandeurs augmentent avec la pression du puits et la température du réservoir.

- le modèle décrit ci-dessus, contrairement à ceux de (Makogon. ,1997) et de (Ji et al. ,2001), tient compte de l'équation de bilan énergétique au front de dissociation.

Comme nous venons de le voir, deux types de modèles bien distincts ont été développés pour la dissociation des hydrates (modèle cinétique et modèle d'équilibre de réaction).

(Kowalsky et al. ,2007) ont effectué un comparatif entre les modèles cinétiques et les modèles d'équilibre de réaction pour différents scénarii. Il en ressort que le choix du modèle est sans conséquence pour la plupart des cas et qu'une très bonne convergence existe entre les résultats de ces deux modèles. Un seul cas, et non des moindres, pose problème et fait diverger les modèles; dans le cas de la dépressurisation rapide d'une carotte partiellement saturée en hydrate, la cinétique de réaction peut temporairement être limitante, l'ignorer amène à des surestimations pour la production de gaz. Les modèles d'équilibre de réaction sont ainsi une alternative viable aux modèles cinétiques uniquement pour des simulations de production à grande échelle en temps et en espace.

Dans la suite, notre étude ciblant le phénomène de dépressurisation de carottes partiellement saturées en hydrates de méthane, nous nous intéresserons seulement aux modèles cinétiques de dissociation développés très récemment, afin d'obtenir des données bibliographiques les plus fiables possibles pour la suite de l'étude.

L'étude de (Hong et al. ,2005) présente un simulateur cylindrique 2D pour la production de gaz à partir de réservoirs d'hydrates. Ce modèle inclue les équations pour l'écoulement diphasique (eau et gaz) dans un milieu poreux, les transferts conductifs et convectifs de chaleur et la cinétique de dissociation des hydrates de gaz. Ce simulateur est utilisé dans cette étude pour modéliser un réservoir d'hydrate dans lequel la couche d'hydrate surplombe une zone de gaz libre (tels que ceux découverts dans l'Arctique). Un puits est foré jusqu'à la zone gazeuse afin d'en abaisser la pression. Cette diminution de pression dans la zone gazeuse conduit à la dissociation de la couche hydratifiée et par suite à la production de gaz.

Concernant la partie théorique de la modélisation, (Hong et al. ,2005), outre les équations d'écoulements diphasiques, l'équation de conservation énergétique et l'équation de la cinétique de dissociation des hydrates dérivée du modèle de Kim-Bishnoi, considère :

- le modèle suggéré par (Van Genuchten. ,1980) et (Parker et al. ,1987) pour le calcul des perméabilités relatives k_{rw} et k_{rg} et de la pression capillaire P_c

$$k_{rw} = k_{rw0} \bar{S}_w^{1/2} \left[1 - \left(1 - \bar{S}_w^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad (3.11)$$

$$k_{rg} = k_{rg0} \bar{S}_g^{1/2} \left(1 - \bar{S}_w^{1/m} \right)^{2m} \quad (3.12)$$

$$p_c = p_{c0} \left[\left(\bar{S}_w \right)^{-1/m} - 1 \right]^{1-m} \quad (3.13)$$

avec $\bar{S}_w = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr} - S_{gr}}$, $\bar{S}_{wH} = \frac{S_w + S_H - S_{wr}}{1 - S_{wr} - S_{gr}}$, $\bar{S}_g = \frac{1 - S_w - S_H - S_{gr}}{1 - S_{wr} - S_{gr}}$, $p_{c0} = 1$ kPa, $m = 0,45$, $S_{wr} = 0,3$, $S_{gr} = 0,05$, $k_{rw0} = 0,5$ et $k_{rg0} = 1$.

- un modèle de type arithmétique pour le calcul de la conductivité thermique k_c du système

$$k_c = k_{c,rock} (1 - \phi) + \phi (k_{c,H} S_H + k_{c,w} S_w + k_{c,g} S_g) \quad (3.14)$$

Une méthode par différences finies totalement implicite est utilisée pour la discrétisation du système d'équations obtenu. Les solutions sont obtenues par la méthode itérative de Newton. L'intérêt de cette étude et de leur modèle est son côté pratique pour les études paramétriques afin d'examiner l'importance des différents mécanismes au cours de la dissociation des hydrates de gaz et de la production de gaz.

Ainsi, plusieurs conclusions se dégagent clairement de ce travail :

- la dissociation des hydrates dans la couche sédimentaire est symétrique et la température dans la zone de dissociation semble uniforme, aucun gradient de température n'est observable dans celle-ci (figure 3.3).

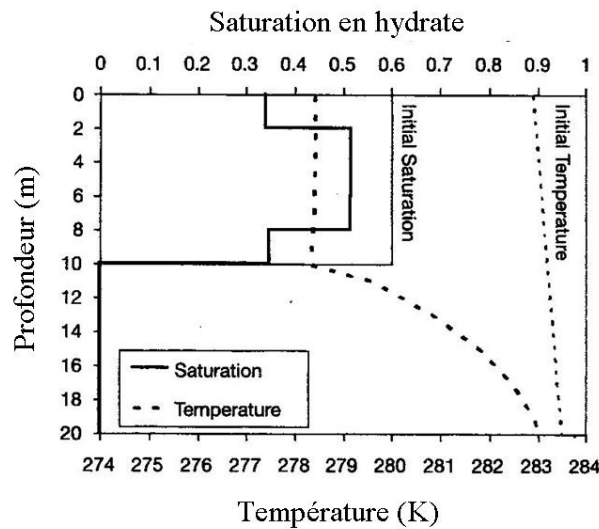


Figure 3.3 – Distribution de la saturation en hydrate et de la température au bout de 300 jours dans le réservoir (Hong et al. ,2005)

- l'augmentation de la conductivité thermique provoque une augmentation du flux de chaleur de la base vers le cœur de la couche sédimentaire et engendre donc une dissociation plus importante d'hydrates. La conduction thermique joue un rôle dominant dans la génération de gaz par dépressurisation (figure 3.4(a)).
- la perméabilité de la roche est également importante dans le processus de production de gaz (figure 3.4(b)). Cependant, à long terme, la production de gaz serait dépendante de la dissociation des hydrates de gaz qui elle-même est limitée de façon prédominante par les transferts de chaleur.

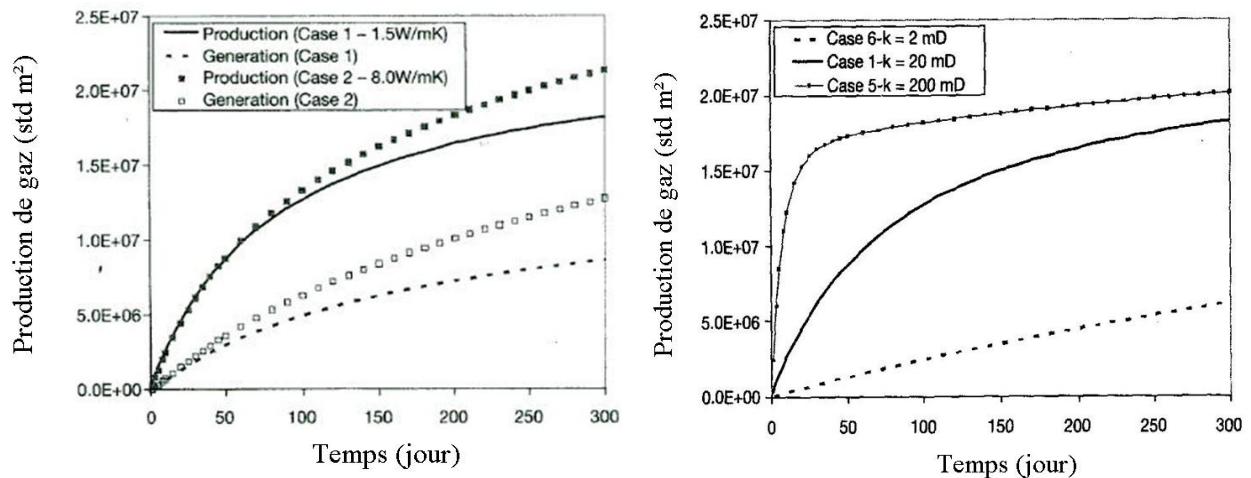


Figure 3.4 – (a) Production de gaz selon la conductivité thermique k_c ,
(b) Production de gaz selon la perméabilité absolue K de la roche (Hong et al. ,2005)

- une diminution de la pression dans le puits peut augmenter la quantité d'hydrates dissociés et la production de gaz. Cependant, une réduction trop importante de la pression pourrait engendrer une baisse de la température du réservoir jusqu'à 0°C, menant à la formation de glace. L'étude de la présence de glace au cours de la dissociation des hydrates et de la production de gaz se limite dans l'étude à cette remarque.

Le dernier, et plus récent, modèle numérique présenté ici est tiré de l'étude de (Sun et al. ,2006) sur la formation et la dissociation d'hydrates de méthane en milieu poreux.

Un simulateur 3D pour la formation et la dissociation d'hydrates de méthane est développé. Pour cette étude, (Sun et al. ,2006) tiennent compte du sel comme composant et de la glace comme phase possible dans le système au cours des différents phénomènes. Le modèle de Kim-Bishnoi est utilisé pour la cinétique de formation et de dissociation des hydrates. Les

transferts de masse (incluant l'écoulement diphasique et la diffusion moléculaire) et les transferts thermiques sont mis en équation pour décrire l'évolution du système.

Afin de calculer la perméabilité absolue locale K , ils utilisent la loi puissance proposée par (Civan. ,2001) définie par

$$\frac{K}{K_0} = \frac{\phi_e}{\phi_0} \left(\frac{\phi_e (1 - \phi_0)}{\phi_0 (1 - \phi_e)} \right)^{2\beta} \quad (3.15)$$

avec K_0 la perméabilité absolue référence, ϕ_e la porosité effective ($\phi_e = \phi(S_g + S_w)$), ϕ_0 la porosité référence normalement égale à la porosité totale ϕ et β un paramètre déterminant la décroissance de la perméabilité absolue avec ϕ_e . La figure 3.5 donne un aperçu des courbes calculées avec une porosité intrinsèque de 0,188 et différentes valeurs de β . Lorsque β augmente, la courbe devient plus raide, la décroissance de K selon ϕ_e beaucoup plus rapide.

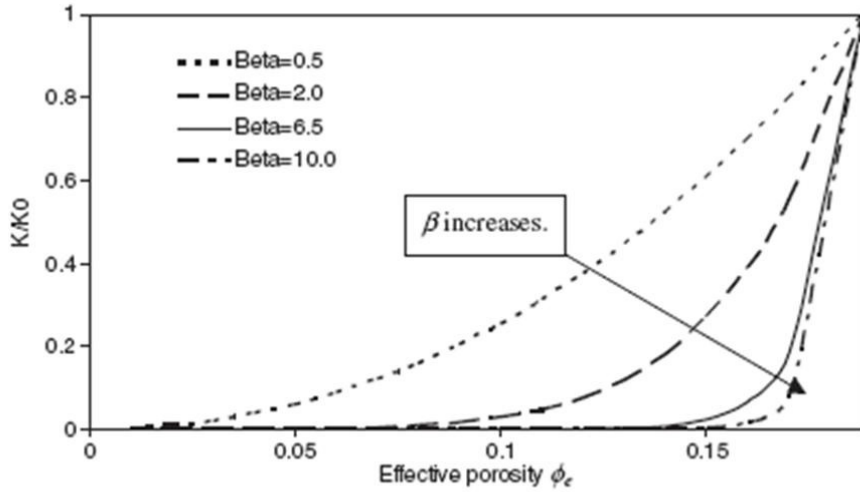


Figure 3.5 – Perméabilités absolues locales en fonction de ϕ_e et β (Civan. ,2001)

Les perméabilités relatives et la pression capillaire sont tirées de l'étude de (Lake. ,1988) et dérivent du modèle de (Brooks et al. ,1964).

Faisant l'hypothèse d'un équilibre thermique local, la conductivité thermique effective dans le milieu poreux peut être simplifiée et un modèle de type arithmétique est proposé pour le modèle. Pour l'hydrate de méthane, la conductivité λ_H est prise égale à 0,49 W/(m.K).

La conductivité thermique λ_g de la phase gazeuse (méthane pur) entre 97 et 1400 K est évaluée par la relation

$$\lambda_g = -0,00935 + 1,4028 * 10^{-4} T + 3,3180 * 10^{-8} T^2 \quad (3.16)$$

La conductivité thermique λ_w de la phase aqueuse dans la gamme 273,2 – 623,2 K est donnée par

$$\lambda_w = -0,384522 + 5,264 * 10^{-3} T - 6,38143 * 10^{-6} T^2 \quad (3.17)$$

La conductivité thermique λ_l de la glace entre 100 et 273,2 K est telle que

$$\lambda_l = 1,16 * (1,91 - 8,66 * 10^{-3} (T - 273,2) + 2,97 * 10^{-5} (T - 273,2)^2) \quad (3.18)$$

Concernant la résolution numérique du système d'équations, une méthode FVDM (Finite Volume Difference Method) est utilisée pour la discrétisation des équations. Les dérivées en temps sont discrétisées *via* une méthode d'Euler rétrograde qui consiste en un schéma totalement implicite et assure la stabilité du schéma numérique. Des variables primaires sont définies pour la résolution mais ne sont pas toujours les mêmes au cours du temps. En effet, à un endroit précis du domaine d'étude, selon qu'il y a des hydrates, de la glace ou une phase liquide, ils ne tiennent pas compte des mêmes grandeurs pour suivre l'évolution du système. Ainsi, combinée à une méthode de Newton-Raphson, une méthode de « suivi de frontière » est introduite afin de bien définir les zones où la glace est présente, celles où les hydrates sont présents et celles où la phase liquide est présente; à chaque itération et à chaque maille, ils vérifient l'évolution des grandeurs primaires et éventuellement les font évoluer.

Pour la dissociation des hydrates de méthane, les résultats obtenus grâce au modèle sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par (Yousif et al. ,1991) et offrent une très bonne corrélation entre eux. Les effets des conditions initiales et des conditions aux limites sont étudiés. L'augmentation de la température initiale tout en gardant la même pression extérieure (ou pression de dissociation), l'introduction de sel dans le système, la diminution de la pression extérieure et l'augmentation du coefficient d'échange thermique aux bords amène à un cinétique de dissociation plus grande; une partie de ces conclusions est observable sur les figures 3.6 et 3.7 où la grandeur $t_{1/2}$ (temps au bout duquel 50% des hydrates sont dissociés) est tracée en fonction de la température initiale, de la pression extérieure et du coefficient d'échange thermique. Ils relèvent également l'existence d'un maximum pour la saturation effective en gaz pour lequel le taux de dissociation des hydrates est maximum. Enfin, un phénomène surprenant est observé avec plusieurs températures initiales alors que la force motrice de dissociation (basée sur la différence de pression) est maintenue constante. Au cours de ces simulations, le taux de dissociation d'hydrates décroît avec l'augmentation de la température initiale pour des valeurs du coefficient d'échange thermique assez basses. L'augmentation de ce coefficient d'échange tend à inverser cette marche.

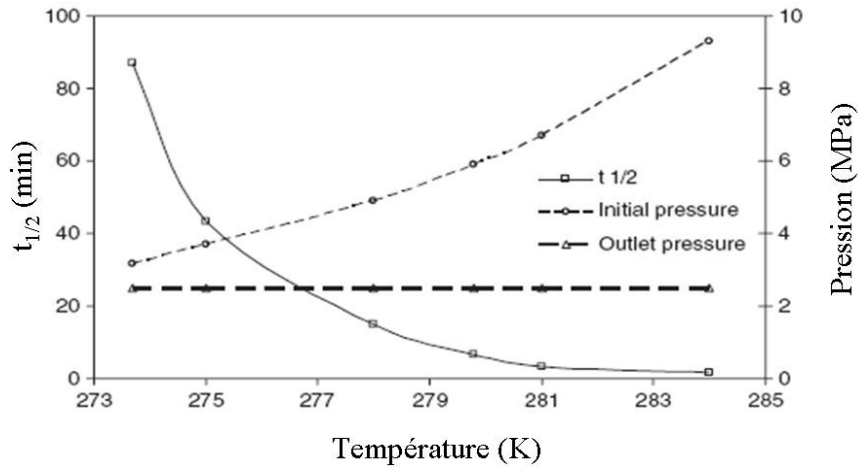


Figure 3.6 – Variation de $t_{1/2}$ avec la température (Sun et al. ,2006)

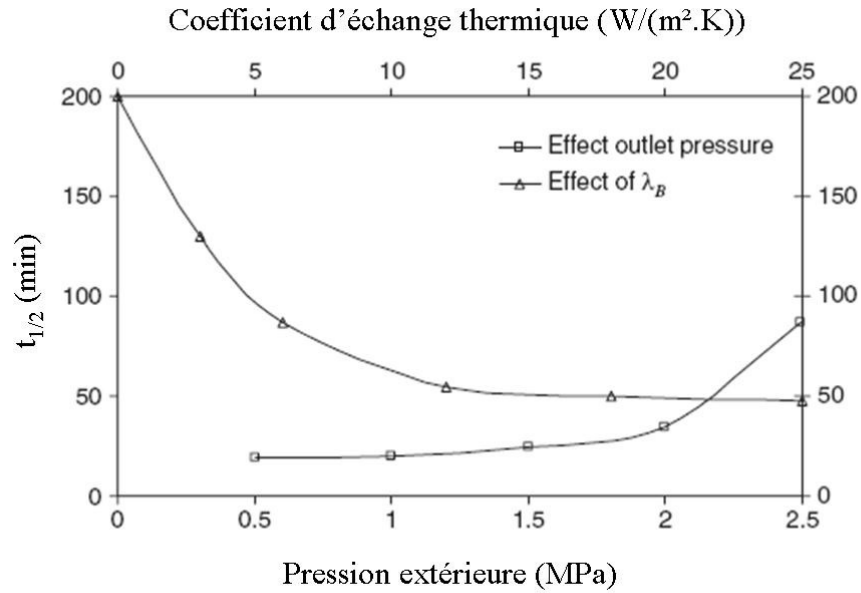


Figure 3.7 – Variation de $t_{1/2}$ selon les conditions aux bords (Sun et al. ,2006)

Il est important de noter, sur la figure 3.6, que la grandeur $t_{1/2}$ varie très largement et de deux ordres de grandeur pour une gamme de température peu étendue (274 - 284 K).

II

Partie

Numérique

4 Modèle numérique

4.1 Système physique

Afin de comprendre précisément les phénomènes mis en jeu et d'aboutir à un modèle numérique le plus fidèle à la réalité, une description du système étudié est indispensable. Les interactions existantes au sein de celui-ci seront également énumérées et expliquées.

4.1.1 Description du système

La description du système pris en compte et des phases et composants le constituant est la première étape.

Le terme « phase » est utilisé afin d'identifier ce qui admet un état physique et une composition chimique homogène. Celui de « composant » désigne les constituants d'une phase. Le système étudié ici est composé de quatre phases (liquide, gaz, hydrate et solide) et de trois composants (eau, méthane et hydrate).

Le système physique est une carotte sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane.

Une méthode de dissociation est appliquée à cette carotte sédimentaire (dépressurisation ou réchauffage) afin d'amorcer la dissociation des hydrates de méthane. Ces deux méthodes sont étudiées afin de voir leur éventuelle influence sur la cinétique de dissociation et sur le taux de récupération du gaz.

A la fois au début et pendant le phénomène de dissociation, l'eau et le méthane libre (sous forme gaz) sont présents et entraînent, engendrent un écoulement diphasique au sein du milieu poreux (matrice sédimentaire); des gradients de pression et de température peuvent apparaître et mettre en place un tel écoulement. La figure 4.1 donne une vision schématique du système physique et du phénomène de dissociation au cours duquel l'hydrate relâche une phase liquide et une gaz au cœur du sédiment.

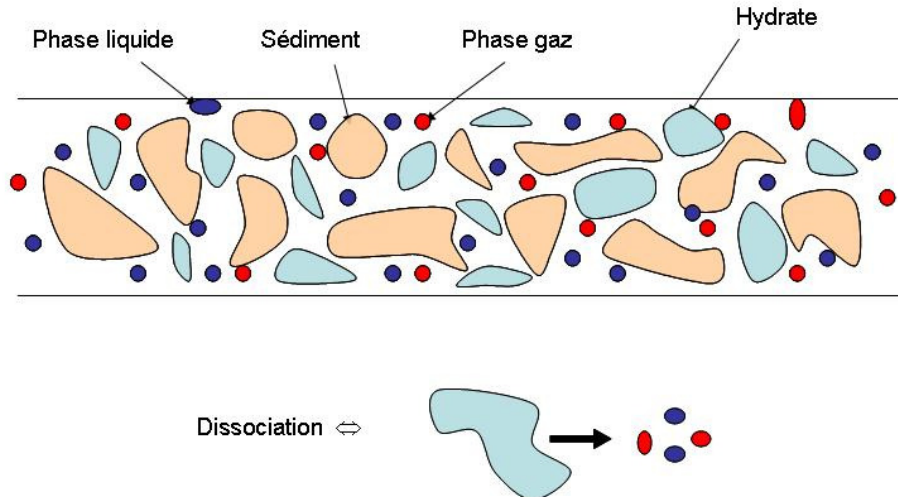


Figure 4.1 – Système physique et phénomène de dissociation

4.1.2 Interactions

Nous venons de voir que le système était composé de trois phases, elles-mêmes composées de différents composants. Il est intéressant de voir de quelles façons ces phases vont interagir; pour cela, les hypothèses suivantes sont faites pour la composition des phases:

- La phase hydrate est composée uniquement d'hydrate de méthane.
- Le phénomène d'absorption d'un composant par la matrice solide est négligé, on considère que la matrice solide est inerte et ne participe pas au transfert de masse.
- La phase gaz est uniquement composée de méthane.
- La phase liquide est composée d'eau et de méthane dissout, bien que la concentration en méthane dans la phase liquide soit très faible, elle n'est pas négligée.

Ces hypothèses permettent de schématiser graphiquement les différentes interactions existantes et importantes du système (figure 4.2).

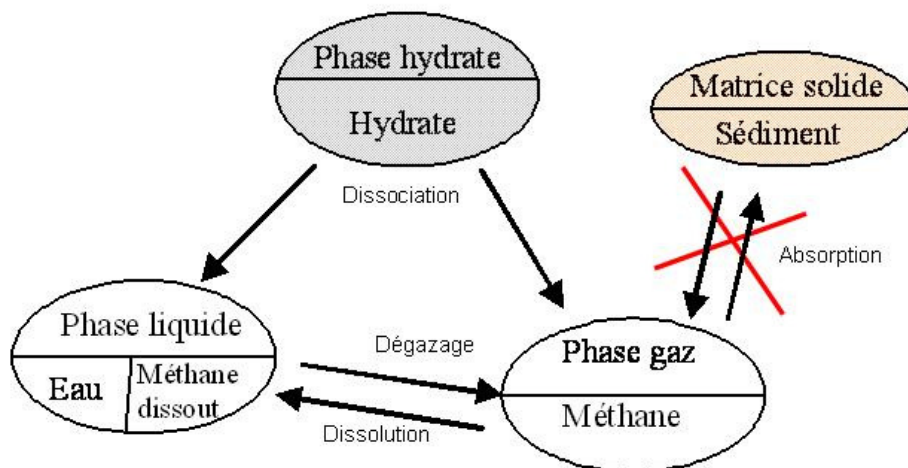


Figure 4.2 – Interactions entre phases

4.2 Paramètres

Pour la mise en équations du système physique, deux types de variables sont à distinguer : les variables dites « primaires » qui permettent de décrire entièrement l'évolution du système et celles dites « secondaires » qui dépendent des premières. Le nombre et la nature des variables primaires peuvent évoluer dans le temps selon l'état du système (principalement selon les phases présentes).

Ainsi, au cœur de la phase hydrate, quatre variables primaires sont nécessaires afin de décrire complètement le système (la température, la pression, les saturations en eau et en hydrate). Cependant, de nombreuses autres données et variables doivent être calculées ou estimées pour la prédiction de l'avancée du système.

4.2.1 Phases et composants

Une analyse précise des phases et des composants composant le système doit être effectuée afin de cibler les paramètres importants et de ne pas en négliger d'autres.

4.2.1.1 Composition des phases

Les hypothèses énumérées dans le paragraphe 4.1.2 permettent d'obtenir les relations suivantes

$$C_m = \rho_l S_l x_l^m + \rho_g S_g \quad (4.1)$$

$$C_e = \rho_e S_e x_l^e \quad (4.2)$$

$$C_h = \rho_h S_h \quad (4.3)$$

avec C_i la masse totale d'un composant i ($i = h, m, e$) par unité de volume, ρ_j la densité d'une phase j ($j = l, g, h$), S_j la saturation (fraction volumique) d'une phase j et x_l^j la fraction massique du composant i dans la phase j .

Pour les saturations et les fractions massiques, les relations de fermeture sont les suivantes

$$\sum_{j=l,g,h} S_j = 1 \quad (4.4)$$

$$x_l^e + x_l^m = 1 \quad (4.5)$$

4.2.1.2 Densité

Concernant le calcul de la densité de l'hydrate de méthane, elle peut être calculée à l'aide de l'équation donnée dans le paragraphe 1.2.1. Cette densité est directement liée au nombre d'hydratation n de l'hydrate de méthane ($\rho_h = 790,27 + 703,87/n$).

La valeur de ce nombre d'hydratation nous est donnée par les données de champ de Mallik 2L-38 ; les conditions de pression et de température donne un nombre d'hydratation de l'ordre de 5,9, ce qui permet d'aboutir à une densité de l'hydrate égale à $\rho_h = 914 \text{ kg.m}^{-3}$.

En considérant qu'une molécule d'hydrate est composée de 46 molécules d'eau et de 46/5,9 molécules de méthane, sa masse molaire et son volume molaire sont égaux à $0,954 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $1,0486.10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$.

La masse volumique ρ_g du méthane s'écrit selon la relation

$$\rho_g = (P.M_g) / (Z.R.T) \quad (4.6)$$

avec $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $M_g = 16.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ et Z le facteur de compressibilité.

4.2.1.3 Facteur de compressibilité

Le calcul du facteur de compressibilité, indispensable au calcul de la masse volumique du méthane, est donné et explicité dans le paragraphe 1.2.2 ; pour rappel, ce calcul prend son essence dans l'équation d'état de type (Soave, 1972) telle que

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V.(V+b)} \quad (4.7)$$

Le coefficient de fugacité ϕ et la fugacité f du méthane sont également obtenus par ce calcul.

4.2.1.4 Viscosité

Selon (Trimble, 1987), la viscosité dynamique η^0 du méthane à pression atmosphérique suit la relation

$$\eta^0 = \frac{4,610.T_r^{0,618} - 2,04.e^{-0,449.T_r} + 0,1}{1,503.10^7} \quad (4.8)$$

Stiel & Thodos ont quantifié l'influence de la pression sur la viscosité (Trimble, 1987)

$$\eta_g = \eta^0 + \frac{R^4 - 1}{\xi} \quad (4.9)$$

où $R = 1,0230 + 0,23364.\rho_r + 0,58533.\rho_r^2 - 0,40758.\rho_r^3 + 0,093324.\rho_r^4$ et ρ_r est la masse volumique réduite telle que

$$\rho_r = \frac{M.P}{Z.R.T.\rho_c} \quad (4.10)$$

avec M la masse molaire du méthane, P la pression en Pa, Z la compressibilité, R la constante des gaz parfaits, T la température en K et ρ_c la masse volumique critique du gaz ($= 162 \text{ kg.m}^{-3}$ pour le méthane).

En ce qui concerne la viscosité η_e de l'eau, elle est donnée par la relation suivante, également tirée de (Trimble. ,1987)

$$\log_{10} \eta_e = \frac{1301}{998,333 + 8,1855(T - 20) + 0,00585(T - 20)^2} - 4,30233 \quad (4.11)$$

avec T la température en K (équation valable pour une température comprise entre 0 et 20°C).

La phase liquide est composée d'eau et de méthane dissous, sa viscosité dynamique dépend donc de sa composition. La méthode de Wilke (Reid et al. ,1987) est utilisée afin d'approximer la viscosité η_l de la phase liquide et nous donne la relation

$$\eta_l = \frac{\eta_e}{1 + \left(\frac{y_m}{y_e}\right) f_{em}} + \frac{\eta_m}{1 + \left(\frac{y_e}{y_m}\right) f_{me}} \quad (4.12)$$

avec

$$f_{em} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_e}{\eta_m}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_m}{M_e}\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_e}{M_m}\right)\right]^{1/2}} \quad (4.13)$$

$$f_{me} = f_{em} \left(\frac{\eta_m}{\eta_e}\right) \left(\frac{M_e}{M_m}\right) \quad (4.14)$$

y_m et y_e les fractions molaires de méthane et d'eau dans la phase liquide.

4.2.1.5 Dissolution et diffusion du méthane

Nous venons de voir que le méthane dissout dans l'eau influe sur la viscosité de la phase liquide. Dans le paragraphe 1.2.6, l'équation de (Krichevsky et al. ,1935) est donnée et permet le calcul de la fugacité du méthane dans l'eau, du coefficient de Henry et de la fraction molaire de méthane dissout dans la phase liquide. Aux températures et pressions de service pour le système, la fraction molaire de méthane dissout est de l'ordre de 10^{-3} .

Bien que peu présent, le méthane dissout va diffuser dans la phase liquide. Afin de calculer sa diffusivité D_m , nous utiliserons l'équation donnée dans le paragraphe 1.2.6.

Pour des conditions standards et une température de 0°C, cette diffusivité est égale à

$$D_m = 9,673.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

4.2.2 Structure

Le système est évolutif dans le temps et sa structure varie selon l'état d'avancement de la dissociation des hydrates de méthane. Afin d'en tenir compte, les termes tels que la porosité et la conductivité thermique doivent également évoluer dans le temps.

4.2.2.1 Porosité

La matrice sédimentaire est inerte et ne participe pas chimiquement à la réaction de dissociation des hydrates. Sa structure ne se modifie pas dans le temps. En revanche, les hydrates de méthane, saturant partiellement le sédiment au début de la réaction et remplissant donc certains pores du sédiment, se dissocient et vont donc libérer de l'espace poreux au sein de la matrice.

Ainsi, une porosité effective ϕ_e est introduite afin de prendre en compte cet aspect et est définie comme la fraction volumique occupée par la phase liquide et la phase gaz par la relation suivante

$$\phi_e = 1 - \frac{V_{matrice}}{V_T} - S_h \frac{V_T - V_{matrice}}{V_T} = \phi (S_g + S_l) \quad (4.15)$$

avec ϕ la porosité totale (porosité de la matrice sédimentaire) et V_T le volume total occupé par le système.

4.2.2.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique λ_g du méthane est dépendante de la température. Une expression de cette conductivité nous est donnée dans (Daubert et al. ,1995) telle que

$$\lambda_g = \frac{A.T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}} \quad (4.16)$$

avec $A = 6,3252.10^3$, $B = 4,3041.10^{-1}$, $C = 7,7040.10^8$, $D = -3,8725.10^{10}$.

De la même façon que la porosité, la conductivité thermique globale du système λ^* évolue dans le temps selon l'état d'avancement de la réaction de dissociation. Pour le calcul de cette conductivité globale, nous invitons le lecteur à se référer au modèle géométrique donné dans le paragraphe 2.6.3, modèle qui apparaît comme le plus fiable et le plus proche de la réalité. Pour le système étudié, la conductivité λ^* peut donc s'écrire

$$\lambda^* = \lambda_s^{1-\phi} \cdot \lambda_h^{\phi \cdot S_h} \cdot \lambda_g^{\phi \cdot S_g} \cdot \lambda_l^{\phi \cdot S_l} \quad (4.17)$$

Pour les valeurs des conductivités thermiques de l'eau et de l'hydrate de méthane, nous consulterons le tableau dans le paragraphe 1.2.3.

4.2.3 Energie interne et enthalpie

L'énergie interne totale U par unité de volume s'exprime à l'aide des énergies internes massiques e_j , des densités ρ_j , des saturations S_j pour chaque phase j et de la porosité ϕ du milieu poreux

$$U = \phi(\rho_l S_l e_l + \rho_g S_g e_g + \rho_h S_h e_h) + (1 - \phi) \rho_m e_m \quad (4.18)$$

avec ρ_m et e_m respectivement la masse volumique et l'énergie interne massique du sédiment (milieu poreux). Cette phase joue un rôle non négligeable pour les transferts de chaleur.

L'enthalpie des phases fluides est également nécessaire et doit être évaluée. Pour cela, les états de base des composants dont nous tenons compte doivent être fixés et donnés (pour cet état, l'énergie interne de l'eau, du méthane et du sédiment sont nulles). Pour l'eau, l'état de base est celui de l'eau pure à une température de 273,15 K et une pression de 1 atm. L'état de base du méthane est défini comme l'état du méthane (considéré comme un gaz idéal) à 273,15 K et 1 atm.

Dans cette étude, la phase aqueuse est assimilée à de l'eau liquide pure pour le calcul de l'énergie interne et de l'enthalpie de cette phase. De plus, l'étude de (Meyer et al. ,1993) nous le confirme, la différence entre l'énergie interne et l'enthalpie peut être négligée, ainsi que l'effet de la pression sur l'enthalpie. On peut donc écrire la relation

$$e_l = h_l = \int_{273,15}^T C_l dT \quad (4.19)$$

avec C_l la capacité calorifique massique de la phase aqueuse. (Miller et al. ,1976a; Miller et al. ,1976b) ont établi une relation permettant d'estimer cette valeur en fonction de la température

$$C_l = 2824,479 + 11,83675 T - 3,507449.10^{-2} T^2 + 3,603819.10^{-5} T^3 \quad (4.20)$$

formule valide pour une température comprise entre 273,15 et 623,15 K, C_l en $J/(kg.K)$.

La phase sédimentaire est composée uniquement du sédiment utilisé. L'énergie interne de cette phase peut être évaluée telle que

$$e_m = \int_{273,15}^T C_m dT = C_m (T - 273,15) \quad (4.21)$$

avec C_m la capacité calorifique massique du sédiment. Cette donnée est constante et ne dépend ni de la température ni de la pression.

Nous l'avons vu précédemment, nous considérons que la phase gaz est uniquement composée de méthane. L'énergie interne e_g et l'enthalpie h_g de la phase gaz pour une température T et une pression p sont calculées grâce aux relations

$$h_g = h_{273,15 \rightarrow T}^0 + h_{T,p}^E \quad (4.22)$$

$$e_g = e_{273,15 \rightarrow T}^0 + e_{T,p}^E \quad (4.23)$$

avec $h_{273,15 \rightarrow T}^0$, $e_{273,15 \rightarrow T}^0$ respectivement la variation d'enthalpie et celle d'énergie interne pour du méthane à l'état de référence, $h_{T,p}^E$ et $e_{T,p}^E$ les excédents d'enthalpie et d'énergie interne à la température T et la pression p (calculés par la méthode de (Tester et al. ,1997)).

Les variations d'énergie interne $e_{273,15 \rightarrow T}^0$ et d'enthalpie $h_{273,15 \rightarrow T}^0$ sont données par

$$h_{273,15 \rightarrow T}^0 = \int_{273,15}^T C_g dT \quad (4.24)$$

$$e_{273,15 \rightarrow T}^0 = h_{273,15 \rightarrow T}^0 - R(T - 273,15) \quad (4.25)$$

avec la capacité calorifique massique C_g calculée grâce à la formule de (Tester et al. ,1997)

$$C_g = 19,25 + 5,213 \cdot 10^{-2} T + 1,197 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,132 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (4.26)$$

avec C_g en $J/(mol.K)$.

En ce qui concerne l'hydrate de méthane, l'effet de la pression sur l'énergie interne et l'enthalpie est négligé (bien que la pression modifie le taux d'occupation des hydrates, le taux d'occupation d'un hydrate de méthane ne varie que de quelques % avec la pression) et nous obtenons l'égalité

$$e_h = h_h \quad (4.27)$$

avec e_h l'énergie interne massique et h_h l'enthalpie massique de l'hydrate de méthane. Pour le calcul de l'enthalpie massique, on peut écrire l'égalité telle que

$$h_h = -L_h + \int_{273}^T C_h dT \quad (4.28)$$

avec C_h la capacité calorifique massique de l'hydrate de méthane et L_h la chaleur latente de dissociation des hydrates de méthane à une température de 273,15 K.

La chaleur latente de dissociation L_h de l'hydrate de méthane est égale à $4,246.10^5 \text{ J.kg}^{-1}$ pour $T = 273,15 \text{ K}$ (d'après la définition d'une molécule d'hydrate et pour un nombre d'hydratation n égale à 5,89).

4.2.4 Ecoulement et perméabilité

Au sein de la matrice sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane, un écoulement diphasique peut se mettre en place de part la présence d'eau et de gaz libre. La convection de ces deux phases fluides est considérée en appliquant la loi de Darcy pour un écoulement multiphasique définie telle que

$$\vec{u}_j = -\frac{Kk_{rj}}{\eta_j} \cdot (\nabla p_j + \rho_j \vec{g}) \quad (4.29)$$

avec u_j la vitesse de Darcy de la phase j et K la perméabilité absolue ; k_{rj} , η_j , p_j la perméabilité relative, la viscosité et la pression de la phase j .

La vitesse de Darcy u est reliée à la vitesse réelle v des particules fluides (vitesse interstitielle) par la relation

$$\vec{u}_l = \phi \cdot S_l \cdot \vec{v}_l \quad (4.30)$$

$$\vec{u}_g = \phi \cdot S_g \cdot \vec{v}_g \quad (4.31)$$

La pression capillaire p_c , définie comme la différence entre la pression de la phase gaz p_g et la pression de la phase liquide p_l , ne sera pas prise en compte. En effet, selon les résultats de l'étude de (Anderson et al. ,2001), les forces capillaires doivent être impérativement considérées pour des tailles de pores inférieures à $1 \mu\text{m}$; pour des tailles de pores supérieures, les pressions capillaires peuvent être négligées.

Dans l'équation donnée ci-dessus, le terme K désigne la perméabilité absolue de la matrice sédimentaire. Ce terme tient compte du « frein » que représente le milieu poreux à l'écoulement d'un fluide. Dans le cas étudié, la matrice poreuse est constituée à la fois du sédiment mais également d'hydrates (solide). Ainsi, une dépendance de K selon la composition de la matrice doit être considérée et mise en équation : en effet, selon que la carotte sédimentaire est fortement ou faiblement saturée en hydrates de méthane, la perméabilité absolue K ne sera pas la même.

Le modèle de loi-puissance proposé par (Civan. ,2001) est utilisé afin d'évaluer la perméabilité absolue locale

$$\frac{K}{K_0} = \frac{\phi_e}{\phi_0} \left(\frac{\phi_e (1 - \phi_0)}{\phi_0 (1 - \phi_e)} \right)^{2\beta} \quad (4.32)$$

avec K la perméabilité absolue locale, K_0 la perméabilité absolue de référence (égale à la perméabilité absolue du sédiment sans hydrate), ϕ_e la porosité effective définie par la relation donnée par la relation 4.15, ϕ_0 la porosité de référence (égale à la porosité ϕ du sédiment) et β un paramètre définissant la décroissance de la perméabilité absolue selon ϕ_e . La figure 4.3 nous donne l'évolution de la perméabilité absolue locale K selon la saturation en hydrate S_h de la matrice sédimentaire pour différentes valeurs de β . Logiquement, plus la saturation en hydrate S_h est élevée, plus la perméabilité est faible. D'autre part, quand le paramètre β augmente, la courbe devient plus raide et la décroissance est plus rapide.

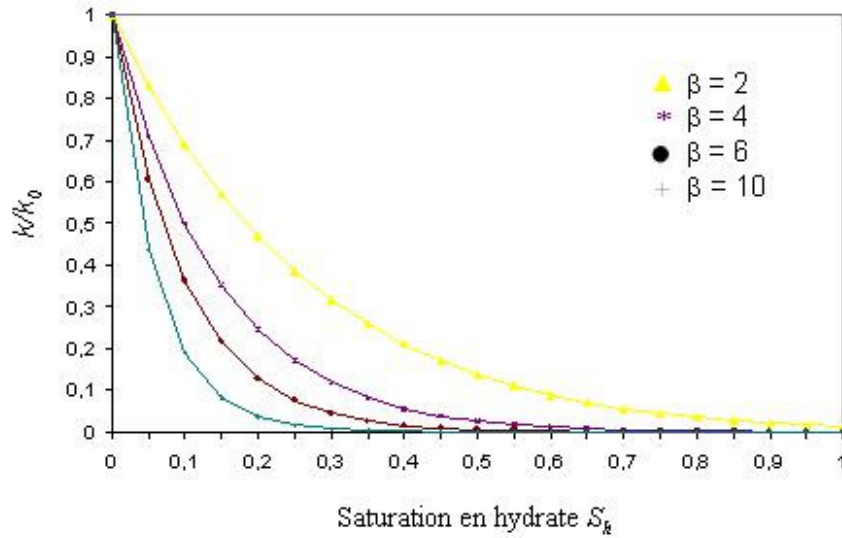


Figure 4.3 – Evolution de la perméabilité absolue locale K en fonction de la saturation S_h ($\phi = 0,37$)

Tenant compte de l'écoulement diphasique au sein de la matrice poreuse, les perméabilités relatives k_{ri} doivent être estimées. Ces perméabilités traduisent la « gêne » que peut engendrer une des phases pour l'écoulement de l'autre. Ainsi, au sein de la matrice poreuse, la phase gaz peut éventuellement perturber l'écoulement de la phase liquide, ou inversement.

Afin d'introduire les modèles de perméabilités utilisés dans cette étude, une nouvelle variable doit être introduite et définie, la saturation normalisée S_j' de la phase j telle que

$$S_j' = \frac{S_j}{1 - S_h} = \frac{S_j}{S_l + S_g}, j = \{l, g\} \quad (4.33)$$

Cette saturation S_j' de la phase gaz et de la phase liquide est basée sur le volume poreux effectif (volume poreux réellement occupé par ces deux phases). Pour la définition des perméabilités relatives, uniquement ces saturations normalisées S' doivent être considérées.

Deux modèles distincts sont présentés et utilisés dans l'étude et le modèle numérique. Le premier est celui de (Brooks et al. ,1964) défini par

$$k_{rl} = S_l'^4 \quad (4.34)$$

$$k_{rg} = S_g'^2 \cdot (1 - (1 - S_g')^2) \quad (4.35)$$

Le second modèle est celui de (Bondarev et al. ,1988) tel que les perméabilités relatives sont égales à

$$k_{rl} = \left(1 - \frac{S_l'}{0.9}\right)^{3.5} \cdot (1 + 3S_l') \quad (4.36)$$

$$k_{rg} = \left(\frac{S_g' - 0.2}{0.8}\right)^{3.5} \quad (4.37)$$

Ces deux modèles ne présentent pas de différence fondamentale et sont relativement proches (figure 4.4).

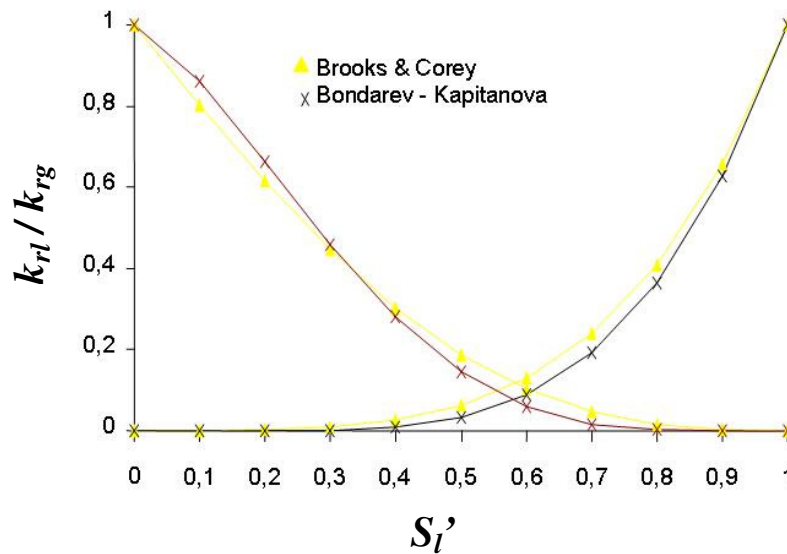


Figure 4.4 – Modèles de perméabilités relatives

4.2.5 Cinétique de dissociation

La cinétique de dissociation (et de formation) est un élément clé du modèle numérique de dissociation des hydrates de méthane au sein d'une matrice sédimentaire.

Cette cinétique, définie comme la consommation d'hydrate, est décrite par le modèle de (Kim et al. ,1987). Comme nous l'avons vu précédemment, la force motrice considérée pour ce

modèle est la différence entre la fugacité f_e du méthane à l'équilibre (pour la température du système) et la fugacité f du méthane dans son état réel. Le taux de dissociation γ_h des hydrates peut s'écrire

$$\gamma_h = k_d A_s (f_e - f) \quad (4.38)$$

avec k_d la constante cinétique et A_s l'aire de la surface de réaction.

Pour la dissociation des hydrates, la constante cinétique k_d s'écrit selon une loi de type Arrhenius telle que

$$k_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (4.39)$$

avec k_d^0 la constante cinétique intrinsèque, ΔE l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température. Pour les hydrates de méthane en phase *bulk*, (Clarke et al. ,2001) ont mesuré la constante k_d^0 ($k_d^0 = 3,6.10^4 \text{ mol}/(\text{m}^2.\text{Pa.s})$) et le rapport $\Delta E/R = 9752,73 \text{ K}$.

Le calcul de la surface de réaction A_s dans le cas d'une matrice sédimentaire est très incertain (la position des hydrates au sein des pores n'étant pas connue précisément). (Yousif et al. ,1991) ont mis en place une équation pour estimer cette surface de réaction pour la dissociation des hydrates de méthane

$$A_s = \sqrt{\frac{\phi_e^3}{2K}} \quad (4.40)$$

avec ϕ_e la porosité effective définie ci-dessus et K la perméabilité du milieu poreux. Pour établir cette équation, ils font l'hypothèse que toute la surface des pores est « active » pour la dissociation des hydrates (en considérant que toute la surface de la matrice poreuse est recouverte d'hydrates).

4.3 Système d'équations

Les paramètres définis ci-dessus permettent d'écrire les équations de conservation qui composent le système d'équations à résoudre.

4.3.1 Equations principales

La notion de conservation dans le milieu poreux au cours du phénomène de dissociation est le point « fondateur » des premières équations.

En effet, au cours du temps et de la dissociation des hydrates, les composants tels que l'eau, le méthane et l'hydrate suivent des lois de conservation (en tenant compte des pertes dues à la dissociation et aux conditions aux limites).

Pour décrire de façon macroscopique l'écoulement au sein du milieu poreux, les champs de vitesse (des phases fluides) s'écrivent selon la loi de Darcy (cf. paragraphe 4.2.4) ; cette loi est introduite dans l'équation de conservation de la matière. En utilisant une approche Eulérienne, la relation suivante est obtenue pour une phase α

$$\frac{\partial(\phi S_\alpha \rho_\alpha)}{\partial t} - \text{div}(\rho_\alpha \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} K(\text{grad } p - \rho_\alpha g)) = 0 \quad (4.41)$$

Ces équations de conservation de la matière doivent être formulées pour chaque composant du système.

Le méthane se trouve dans les phases liquide, gaz et hydrate. Le bilan massique fait intervenir la convection au sein des phases fluides, la diffusion dans la phase liquide et la production de méthane par le phénomène de dissociation tel qu'on obtient la relation

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\phi(\rho_g S_g)] - \text{div} \left(\frac{k_{rg}}{\mu_g} \rho_g K(\text{grad } p - \rho_g g) \right) + \frac{\partial}{\partial t} [\phi(\rho_l S_l x_l^m)] \\ - \text{div} \left(\frac{k_{rl}}{\mu_l} \rho_l x_l^m K(\text{grad } p - \rho_l g) \right) - \text{div}(D_m \rho_l \text{grad } x_l^m) + \gamma_g = 0 \end{aligned} \quad (4.42)$$

avec x_l^m la fraction massique de méthane dissous dans la phase liquide (nous avons la relation $x_l^m + x_l^e = 1$ avec x_l^e la fraction massique d'eau dans la phase liquide), γ_g correspond à la quantité massique de méthane due à la dissociation des hydrates.

L'eau se trouve dans la phase liquide et dans l'hydrate. La relation suivante est obtenue

$$\frac{\partial}{\partial t} [\phi(\rho_l x_l^e S_l)] - \text{div} \left(\frac{k_{rl}}{\mu_l} \rho_l x_l^e K(\text{grad } p - \rho_l g) \right) - \text{div}(D_e \rho_l \text{grad } x_l^e) + \gamma_l = 0 \quad (4.43)$$

avec γ_l la quantité massique d'eau due à la dissociation des hydrates.

Concernant l'hydrate en tant que composant du système, une équation de conservation de la matière peut également être écrite en tenant compte du taux massique γ_h de dissociation des hydrates de méthane

$$\rho_h \frac{\partial}{\partial t} [\phi S_h] + \gamma_h = 0 \quad (4.44)$$

Les taux massiques γ_i d'un composant i sont calculés grâce à l'équation donnée ci-dessus et aux données stœchiométriques des hydrates de méthane.

La notion de conservation ne s'applique pas seulement aux composants du système mais également à l'énergie contenue dans celui-ci.

Le bilan énergétique pour le système considéré peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \text{div}(\rho h u) - \text{div}(\lambda \text{ grad } T) + q = 0 \quad (4.45)$$

L'hypothèse d'un équilibre thermique local permet d'écrire une équation de conservation énergétique pour tout le système (les échanges de chaleur entre les phases fluides sont négligés). L'écriture du bilan énergétique dans un volume élémentaire nous donne la relation

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi (S_l e_l \rho_l + S_g e_g \rho_g + S_h e_h \rho_h) \right] + \frac{\partial}{\partial t} [(1-\phi) \rho_s c_s T] - \text{div} \left[\frac{k_{rl}}{\mu_l} \rho_l h_l K (\text{grad } p - \rho_l g) \right] \\ - \text{div} \left[\frac{k_{rg}}{\mu_g} \rho_g h_g K (\text{grad } p - \rho_g g) \right] - \text{div}((D_e + D_m) \rho_l h_l M_g \text{grad } x_l^m) - \text{div}(\lambda^* \text{grad } T) = 0 \end{aligned} \quad (4.46)$$

Les sources *in situ* sont négligées dans le système.

Le système d'équations gouvernant le système et décrivant son évolution est composé des équations (4.42), (4.43), (4.44) et (4.46). Dans ces équations, le taux de dissociation γ doit être multiplié par la masse moléculaire du composant considéré afin de l'exprimer en $kg/(m^3.s)$ et non en $mol/(m^3.s)$. L'effet Joule-Thompson est pris en compte pour la phase gaz (dans le calcul de l'énergie interne e_g et de l'enthalpie h_g et dans sa dépendance à la pression).

4.3.2 Conditions aux limites

La description des frontières du système et des conditions sur ces bords permet de déterminer et de calculer les termes sources q des équations ci-dessus.

Deux types de conditions aux limites sont utilisés dans le système et pour les exemples traités ultérieurement :

- Condition de Dirichlet: condition du premier ordre pour laquelle la valeur d'une variable primaire est fixée (constante ou non).
- Condition de Neumann: condition du second ordre pour laquelle un flux de masse ou de chaleur est fixé à la frontière.

Si sur une des frontières du système les deux types de conditions sont utilisés, on parlera de conditions mixtes. Pour plus de détails sur la discrétisation et l'écriture des conditions aux limites, le lecteur pourra se référer à l'annexe A.

Considérons le domaine Ω (zone sédimentaire) composé de deux frontières distinctes Γ_D et Γ_N (figure 4.5).

La frontière Γ_D sépare la zone sédimentaire de la zone libre, zone pour laquelle la condition en pression peut être fixée (dans le cas de la dissociation par dépressurisation).

La frontière Γ_N représente la paroi externe de notre domaine, une condition mixte y est appliquée. La température (ou le flux thermique) est choisie et fixée et une condition de non-pénétration des composants dans la paroi est appliquée.

Les procédés de dépressurisation symétrique et de réchauffage pour la dissociation des hydrates de méthane sont étudiés. Le sédiment ainsi que la distribution en hydrates de méthane dans la matrice à l'instant initial (précédent la dissociation) sont considérés comme homogènes; une symétrie existe pour le domaine considéré et les simulations peuvent être effectuées sur la moitié du domaine Ω .

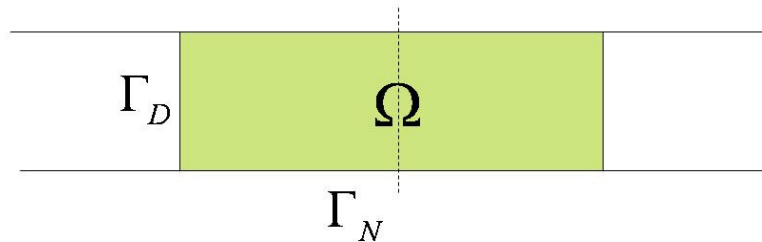


Figure 4.5 – Frontières du système

4.4 Résolution numérique

Les équations de conservation de l'eau, du méthane et de l'hydrate de méthane ainsi que l'équation de conservation énergétique constituent un système de quatre équations aux dérivées partielles couplées à caractère hyperbolique / parabolique et admettent un fort degré de non linéarité. Le traitement numérique de ce système nécessite l'emploi de méthodes spécifiques afin d'assurer la convergence de l'algorithme et de permettre un calcul fiable et précis des solutions au cours du temps.

Pour plus de détails sur les méthodes utilisées et sur la discrétisation des équations principales et des conditions aux limites, le lecteur pourra se référer à l'annexe A.

4.4.1 Gestion des variables et discrétisation

Classiquement, pour une modélisation et une simulation simple, le nombre d'inconnus est connu et reste fixe dans le temps et dans l'espace. Dans la totalité du système considéré, les mêmes inconnues sont considérées et calculées et les mêmes équations sont résolues.

Cependant, cette méthode traditionnelle ne peut s'appliquer à un système de formation ou de dissociation d'hydrates de méthane. Un suivi précis des variables primaires permet de cibler la frontière de dissociation des hydrates de méthane.

Le système Ω , considéré ci-dessus, correspond à l'état initial à une matrice sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane. Les hydrates se dissocient au cours du temps et font évoluer ce système. Ainsi, il peut se décomposer en deux sous-systèmes: le système Ω_h (que nous appellerons "zone hydrate" par la suite) dans lequel la matrice sédimentaire et des hydrates de méthane sont encore présents, le système Ω_s correspondant à la zone vide d'hydrates, où tous les hydrates sont dissociés ("zone vide"). Le suivi de cette frontière entre Ω_h et Ω_s est un élément clé de la simulation numérique.

De plus, le nombre d'inconnues et d'équations à considérer dépend directement de la zone dans laquelle on se situe. Ainsi, de façon logique, dans la zone vide, la saturation en hydrate de méthane n'est plus une variable primaire (celle-ci étant nulle) et l'équation de conservation de l'hydrate n'a plus de sens. Cependant, une formation d'hydrates de méthane dans cette zone est toujours envisageable et les conditions en pression et température de celle-ci doivent être précisément suivies afin d'éventuellement considérer ce phénomène.

La méthode de différence des volumes finis (FVDM) est utilisée dans cette étude afin de discrétiser spatialement les équations principales composant le système donné ci-dessus. Dans la méthode FVDM, le système pris en compte pour la simulation est divisé en un réseau de cellules. Chaque cellule représente un volume de contrôle dans lequel obéissent les équations de conservation de la matière et de l'énergie. Le choix de cette méthode se justifie par sa grande flexibilité qui permet de traiter des problèmes de toute dimension (1-2 et 3D) avec n'importe quel système de coordonnées (cartésien, cylindrique, sphérique ou système irrégulier).

Chaque cellule est reliée à ses voisines à travers une interface. La connexion entre deux cellules I et J voisines est définie par différents paramètres (figure 4.6): A_{IJ} est l'aire de l'interface, d_{IJ} est la distance entre le centre de la cellule I et celui de la cellule J , d_I et d_J sont les distances entre l'interface et les centres des cellules I et J .

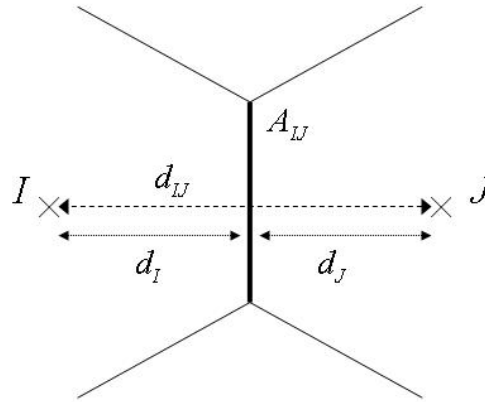


Figure 4.6 – Interface entre deux cellules voisines I et J

La discrétisation en temps se fait grâce à une méthode d'Euler rétrograde, méthode résultant d'un schéma totalement implicite et assure la stabilité du schéma numérique.

Le front de dissociation partage le système étudié en deux parties distinctes. Le suivi d'évolution de ce front doit être le plus précis possible afin d'obtenir des résultats cohérents. De plus, au niveau du front, certains termes du système d'équations peuvent devenir raides (perméabilités, température). Un maillage adaptatif en temps et en espace est nécessaire afin de mailler plus « finement » la zone où se situe ce front de dissociation. La discrétisation spatiale du système n'est donc pas uniforme et admet une plus grande densité de cellules dans certaines zones (figure 4.7). Une interpolation est nécessaire afin de calculer la valeur des variables primaires aux nouvelles mailles après le remaillage plus fin.

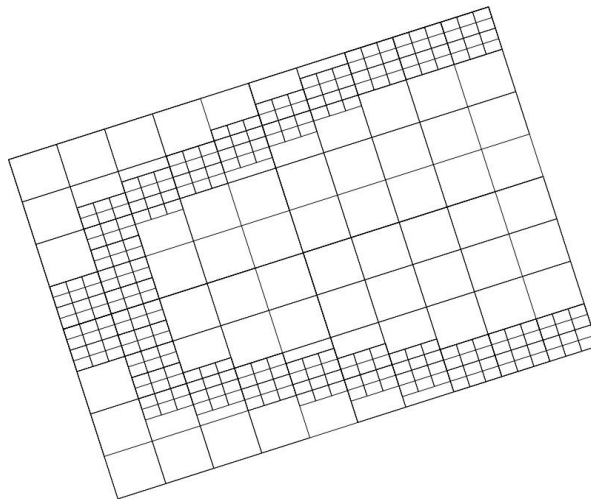


Figure 4.7 – Maillage adaptatif du domaine d'étude

L'utilisation d'une grille plus fine est justifiée aux alentours du front de dissociation. Étendre cette grille au-delà, voire à tout le domaine d'étude, n'engendrerait qu'une perte en temps de calcul (le gain en précision serait minime comparé à ce ralentissement).

4.4.2 Méthode itérative

La résolution du système d'équations est effectuée à l'aide d'une méthode itérative. Nous avons vu que la gestion des variables primaires était un élément clé de cette résolution (reste à savoir si l'étape de vérification des phases doit se faire dans ou en-dehors de la méthode itérative). De façon schématique, la figure 4.8 donne l'algorithme de résolution et de calcul de l'état du système à l'instant $t+1$. L'étape de vérification de l'évolution des phases et de substitution éventuelle des variables primaires est effectuée parallèlement à la méthode itérative afin de pouvoir modifier l'état du système pour chaque nouvelle itération (si cette étape était effectuée hors de la boucle itérative, on pourrait aboutir à des résultats physiquement inappropriés).

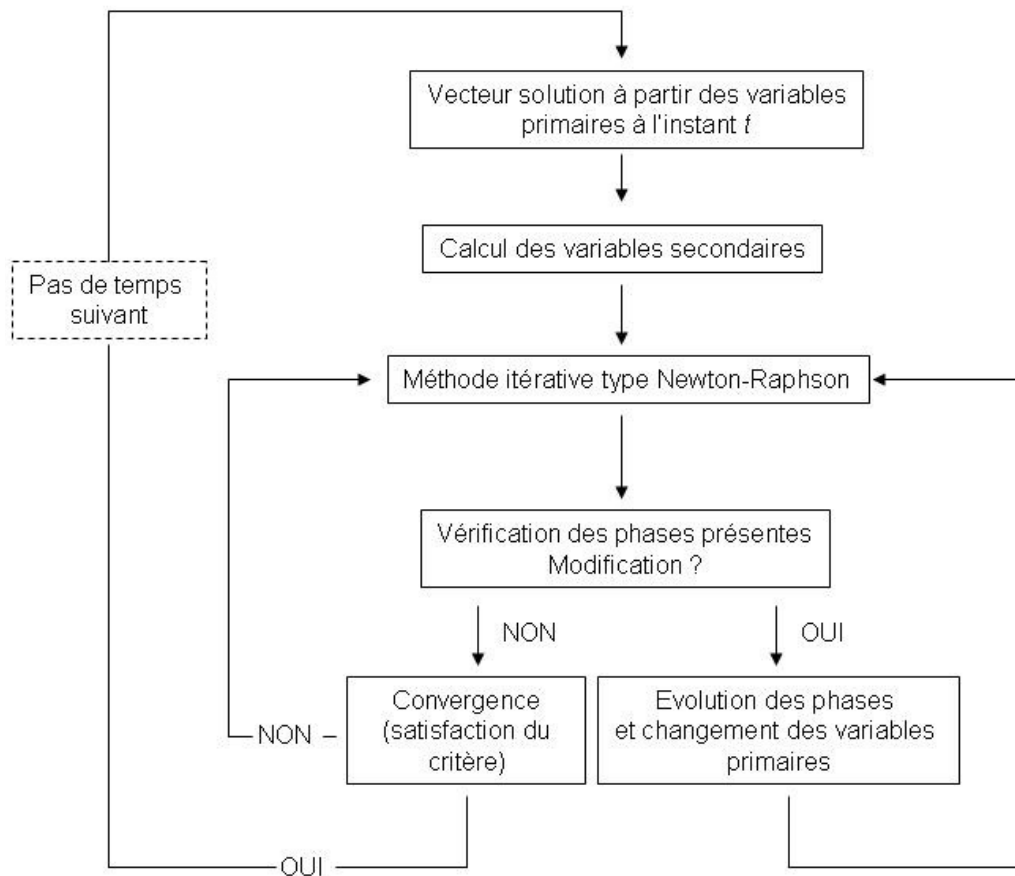


Figure 4.8 – Algorithme de calcul du vecteur solution et de permutation des variables primaires

Les équations obtenues pour décrire l'évolution du système présentent des termes non linéaires. Celles-ci seront traitées à l'aide d'une méthode de Newton-Raphson combinée à une méthode de préconditionnement (méthode GMRES).

Le système d'équations composé des équations de conservation peut s'écrire sous la forme fonctionnelle suivante

$$F(\mathbf{x}) = 0 \quad (4.47)$$

où le vecteur \mathbf{x} contient les variables primaires pour tout le domaine. Il est intéressant de noter que ce vecteur \mathbf{x} n'a pas la même dimension au cours du temps du fait que les variables primaires ne sont pas forcément les mêmes pour chaque cellule et que leur nombre n'est pas fixe (une substitution est envisageable au cours du processus d'itération).

Une réécriture en séries de Taylor de l'équation (4.47), en négligeant les termes de plus haut degré, donne pour l'itération $k+1$ au pas de temps $t+1$ la relation suivante

$$F(\mathbf{x}^{k+1,t+1}) \approx F(\mathbf{x}^{k,t+1}) + \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}} \right)_{k,t+1} (\mathbf{x}^{k+1,t+1} - \mathbf{x}^{k,t+1}) \quad (4.48)$$

et comme $F(\mathbf{x}^{k+1,t+1})$ doit devenir nulle, on obtient

$$J(\mathbf{x}^{k,t+1})\mathbf{u} = -F(\mathbf{x}^{k,t+1}) \quad (4.49)$$

avec $J = \partial F / \partial \mathbf{x}$ la matrice Jacobienne du système, $\mathbf{u} = \mathbf{x}^{k+1,t+1} - \mathbf{x}^{k,t+1}$ le vecteur correction des variables primaires au temps $t+1$ et $F(\mathbf{x}^{k,t+1})$ le vecteur composé des résidus des équations principales (vecteur "défaut") à l'instant $t+1$ et à l'itération k .

Le calcul de la Jacobienne (matrice caractéristique de l'avancement du système à travers la donnée de l'avancement de chacune des variables primaires) est l'étape la plus gourmande en temps de calcul. Cette Jacobienne est calculée par une méthode de différentiation numérique telle que les coefficients $J_{i,j}$ sont égaux à

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i^{k,t+1}}{\partial x_j^{k,t+1}} \approx \left[F_i(\dots, x_j + \Delta x_j, \dots) - F_i(\dots, x_j - \Delta x_j, \dots) \right] / [2\Delta x_j] \quad (4.50)$$

avec $\Delta x_j = \delta x_j$ et δ un paramètre ajustable et variable (généralement $\delta = 10^{-8}$).

La matrice Jacobienne J définie ci-dessus est une matrice creuse à diagonale dominante. Un préconditionnement de cette matrice est donc nécessaire afin de faciliter la résolution numérique.

La précision et la stabilité de la méthode itérative de type Newton-Raphson sont directement liées à la précision de la méthode de recherche du vecteur solution \mathbf{u} . Pour résoudre l'équation et calculer le vecteur \mathbf{u} solution à l'instant $t+1$, un algorithme GMRES (Generalized Minimal Residual Method) est appliqué. Cet algorithme fait appel aux espaces de Krylov pour la

recherche de la solution. L'algorithme "GMRES with Left preconditionner" définie par (Saad, 2000) est utilisé afin de garantir et d'accélérer la convergence de l'algorithme (figure 4.9).

```

1. Compute  $r_0 = M^{-1}(b - Ax_0)$ ,  $\beta = \|r_0\|_2$  and  $v_1 = r_0/\beta$ 
2. For  $j = 1, \dots, m$  Do:
3.   Compute  $w := M^{-1}Av_j$ 
4.   For  $i = 1, \dots, j$ , Do:
5.      $h_{i,j} := (w, v_i)$ 
6.      $w := w - h_{i,j}v_i$ 
7.   EndDo
8.   Compute  $h_{j+1,j} = \|w\|_2$  and  $v_{j+1} = w/h_{j+1,j}$ 
9. EndDo
10. Define  $V_m := [v_1, \dots, v_m]$ ,  $\bar{H}_m = \{h_{i,j}\}_{1 \leq i \leq j+1; 1 \leq j \leq m}$ 
11. Compute  $y_m = \operatorname{argmin}_y \|\beta e_1 - \bar{H}_m y\|_2$ , and  $x_m = x_0 + V_m y_m$ 
12. If satisfied Stop, else set  $x_0 := x_m$  and GoTo 1

```

Figure 4.9 – Algorithme GMRES avec préconditionnement à gauche (Saad, 2000)

Un critère de fin d'itération doit être donné (étape 12 dans l'algorithme GMRES donné sur la figure 4.9) et est défini de la façon suivante

$$a. \frac{\|F(x^{t+1,k})\|_2}{\|F(x^{t+1,0})\|_2} \leq \varepsilon_1 \quad (4.51)$$

$$b. \|u^k\|_2 \leq \varepsilon_2 \quad (4.52)$$

Pour les simulations des parties suivantes, la valeur par défaut de ε_1 et ε_2 sera égale à 10^{-6} .

La vitesse d'avancement de la simulation est en tout point liée à la rapidité de convergence de cette méthode. Un nombre d'itérations maximum IMAX est fixé dans le modèle. Si un des deux critères (a ou b) est satisfait avant IMAX itérations, la méthode converge après k itérations et le calcul du pas de temps suivant peut commencer (si les deux critères sont très largement maximisant, le pas de temps est doublé). En revanche, si la méthode n'a toujours pas convergée après IMAX itérations, le calcul est stoppé puis la méthode est redémarrée avec un pas de temps deux fois plus petit.

5 Résultats numériques

Une approche numérique de la dissociation des hydrates sédimentaires est effectuée dans cette partie (grâce aux résultats du modèle développé précédemment). Un triple objectif réside dans la présentation de ces simulations numériques: une compréhension accrue du phénomène de dissociation des hydrates au sein d'une carotte sédimentaire, la mise en évidence de différents régimes de dissociation et des paramètres influant dessus et enfin le dimensionnement du dispositif expérimental des parties suivantes.

5.1 Phénomène de dissociation des hydrates sédimentaires

Le modèle présenté dans la partie précédente est un modèle de dissociation d'une carotte sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane. Ce modèle permet de suivre l'évolution de la pression, de la température et des saturations en eau, gaz et hydrate au sein du milieu poreux pendant la dissociation.

5.1.1 Géométrie et présentation des résultats

Le phénomène de dissociation des hydrates de méthane est étudié au sein d'une carotte sédimentaire, les équations décrivant le système sont ainsi écrites en coordonnées cylindriques. La carotte sédimentaire sera donc définie par sa longueur L et son diamètre d (figure 5.1 (a)). Cette carotte partiellement saturée est contenue dans un cylindre pour lequel la température peut être fixée (Cf. 4.3.2). Ses parois, nommées "parois externes" (figure 5.1 (b)), sont considérées imperméables pour tout fluide.

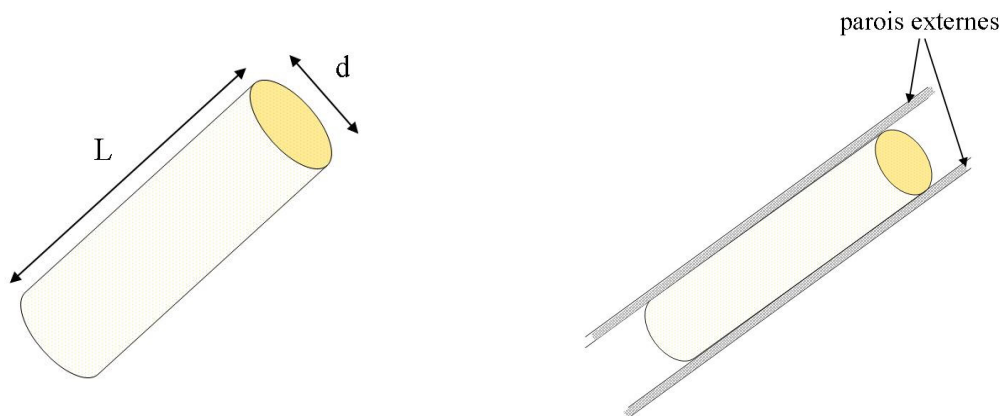


Figure 5.1 – (a) Géométrie de la carotte sédimentaire,
(b) Carotte et parois

Par souci d'un gain de temps, les simulations numériques sont effectuées en 2 dimensions sur un plan du cylindre (plan bleu sur la figure 5.2, le fait de négliger la pesanteur rend possible cette simplification). Quel que soit le plan du cylindre choisi (plan longitudinal), les résultats obtenus sont équivalents pour l'évolution des saturations, de la pression P et de la température T .

Par souci de lisibilité et de clarté des graphiques, les échelles ne sont pas respectées: bien que la carotte sédimentaire ait une longueur L très supérieure à son diamètre d , les axes sont de même longueur sur les graphiques présentés ci-dessous.

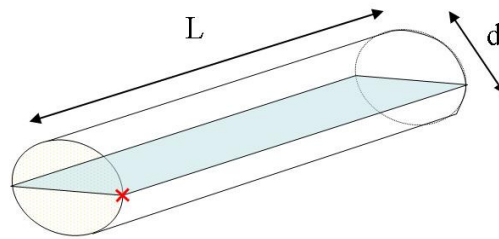


Figure 5.2 – Plan de présentation des résultats des simulations numériques

Sur chaque graphique présenté ci-dessous, le point de coordonnées (0,0) correspond au point situé en bas et à l'extrémité droite du plan du cylindre (croix rouge sur la figure 5.2).

5.1.2 Exemple de dissociation d'une carotte sédimentaire

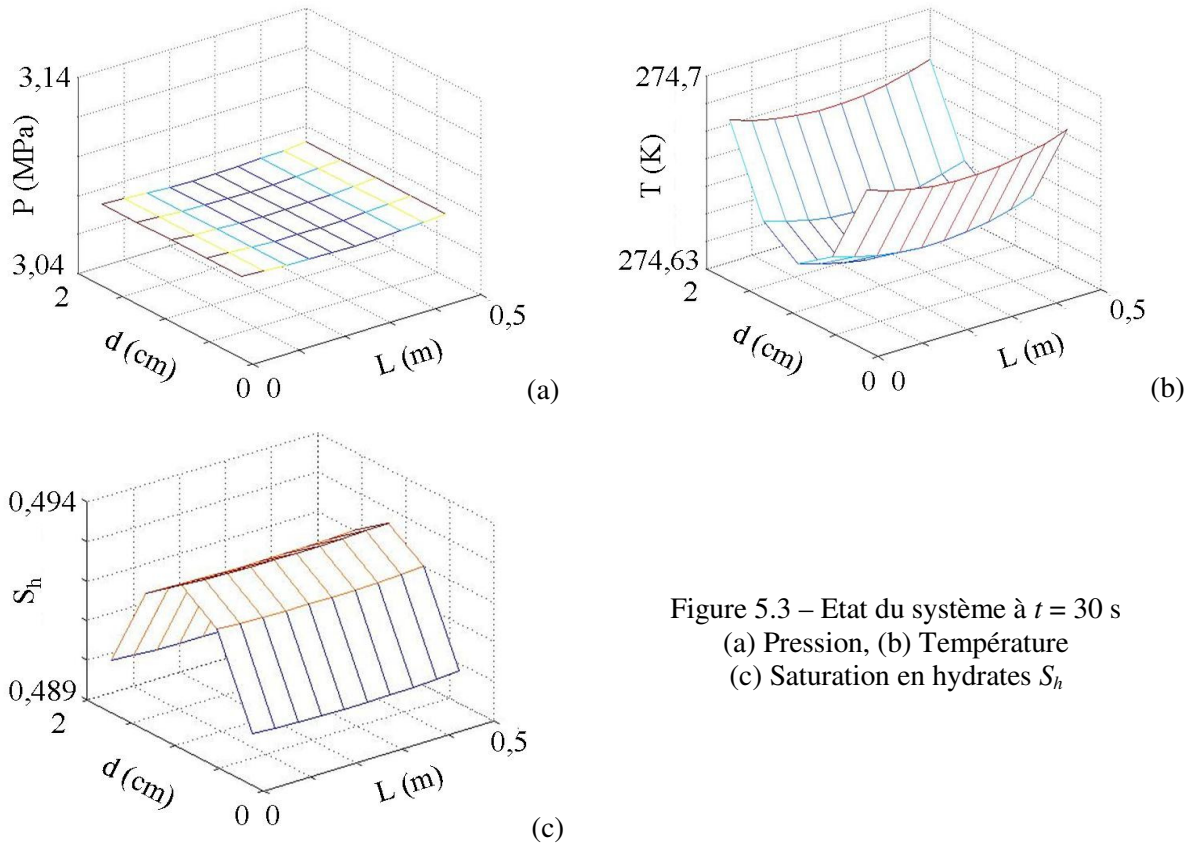
Une méthode de dissociation des hydrates sédimentaires par dépressurisation symétrique est principalement utilisée au cours des simulations numériques (même méthode que pour la partie expérimentale, Cf. 7.1.3). Pour toutes les simulations numériques présentées dans cette partie, la dépressurisation est appliquée au système à l'instant $t = 0$.

Les conditions initiales pour chaque simulation correspondent aux conditions d'équilibre des hydrates de méthane (par exemple, pour une température des parois T_p égale à 276 K, la pression P dans la carotte sédimentaire est égale à 3,55 MPa). A l'instant $t = 0$, on applique au système soit une dépressurisation (aux deux extrémités de la carotte sédimentaire) soit une augmentation de la température des parois afin de déstabiliser les hydrates et d'amorcer leur dissociation. On considère que la dissociation commence à l'instant $t = 0$.

Les figures suivantes (5.3, 5.4 et 5.5) présentent l'évolution de la pression, la température et la saturation en hydrates au sein de la matrice sédimentaire au cours de la dissociation. Ainsi, ces trois grandeurs macroscopiques sont données pour différents instants t . La carotte sédimentaire prise en compte pour cette simulation mesure 50 cm de longueur et 2 cm de diamètre.

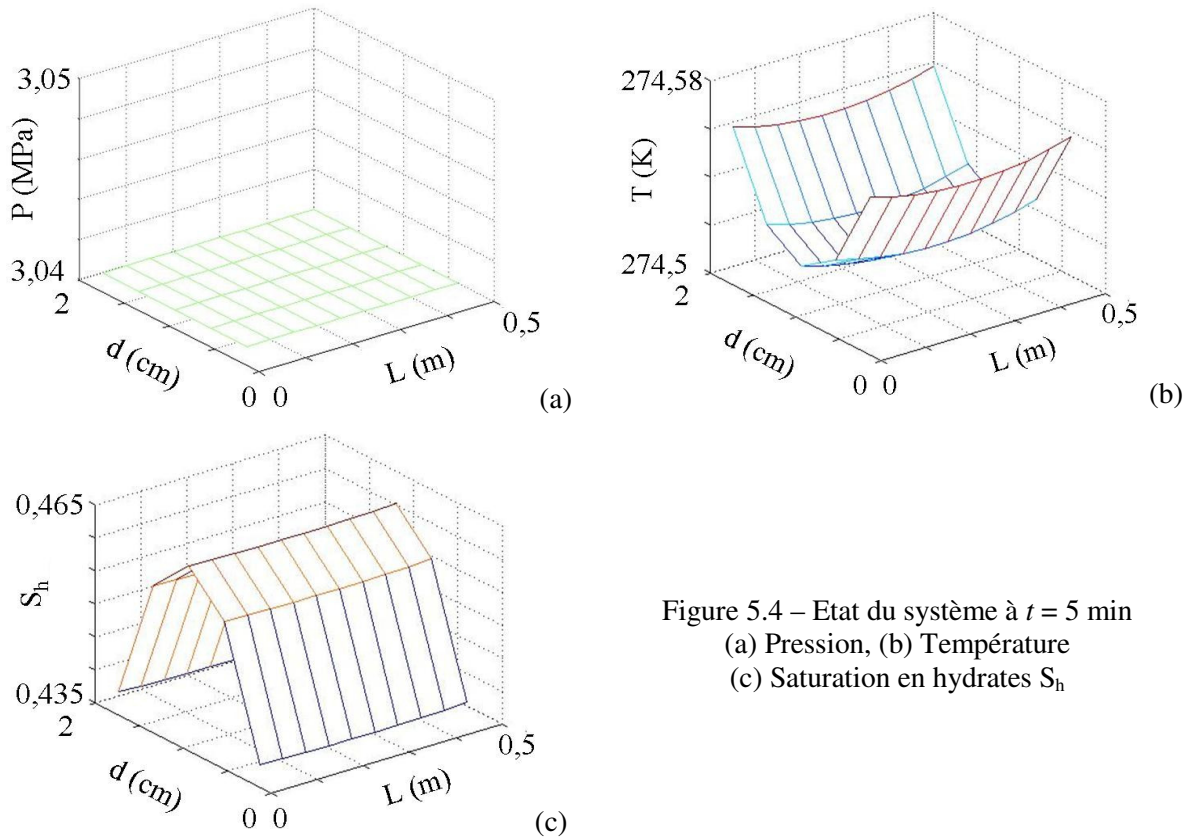
Les conditions initiales sont les suivantes : $T^0 = 276$ K, $P^0 = 3,55$ MPa, $S_h^0 = 0,5$, $S_g^0 = 0,5$, $S_l^0 = 0$. Le sédiment utilisé au cours de cette simulation a une porosité ϕ de 37%, une perméabilité K_0 égale à 10^{-11} m² et une conductivité thermique λ_s égale à 1,4 W.m⁻¹.K⁻¹. A l'instant $t = 0$, une dépressurisation de 0,51 MPa est appliquée au système, donc la pression de dissociation P_d est égale à 3,04 MPa).

La température et la pression au sein du milieu poreux évoluent très rapidement suite à cette dépressurisation: trente secondes après celle-ci (figure 5.3), la pression est quasiment uniforme (et égale à la pression de dissociation P_d) dans la carotte sédimentaire, la température au cœur de la carotte est égale à la température d'équilibre pour cette pression de dissociation ($T_{eq}(P_d) = 274,6$ K). Pour ce qui est de la saturation en hydrates S_h , elle n'a encore que peu évolué.



Cinq minutes après le début de la dissociation (figure 5.4), les grandeurs macroscopiques continuent leur évolution: la pression est uniforme dans la carotte (aucun gradient de pression n'apparaît de façon notable), la température est quasiment constante au centre de la matrice et est légèrement supérieure sur les bords (uniquement des gradients de température radiaux existent dans le milieu poreux, gradients caractéristiques d'un transfert thermique radial), la saturation en hydrates S_h diminue plus rapidement sur les bords qu'au centre de la carotte (en

revanche, la saturation S_h est quasiment uniforme sur la longueur de la carotte). La dissociation des hydrates de méthane sédimentaires est ici une dissociation à cœur rétrécissant.



Ce caractère se confirme si nous observons le système pour $t = 15$ min (figure 5.5). La pression est toujours uniforme (les transferts de masse ne gouvernent pas la dissociation, la dissociation a lieu uniformément sur toute la longueur de la carotte), la température suit une évolution principalement radiale (liée au transfert de chaleur de la paroi vers le cœur du sédiment) et les hydrates se dissocient des bords vers le cœur de la carotte sédimentaire. La dissociation de la carotte sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane est gouvernée par le transfert de chaleur radial.

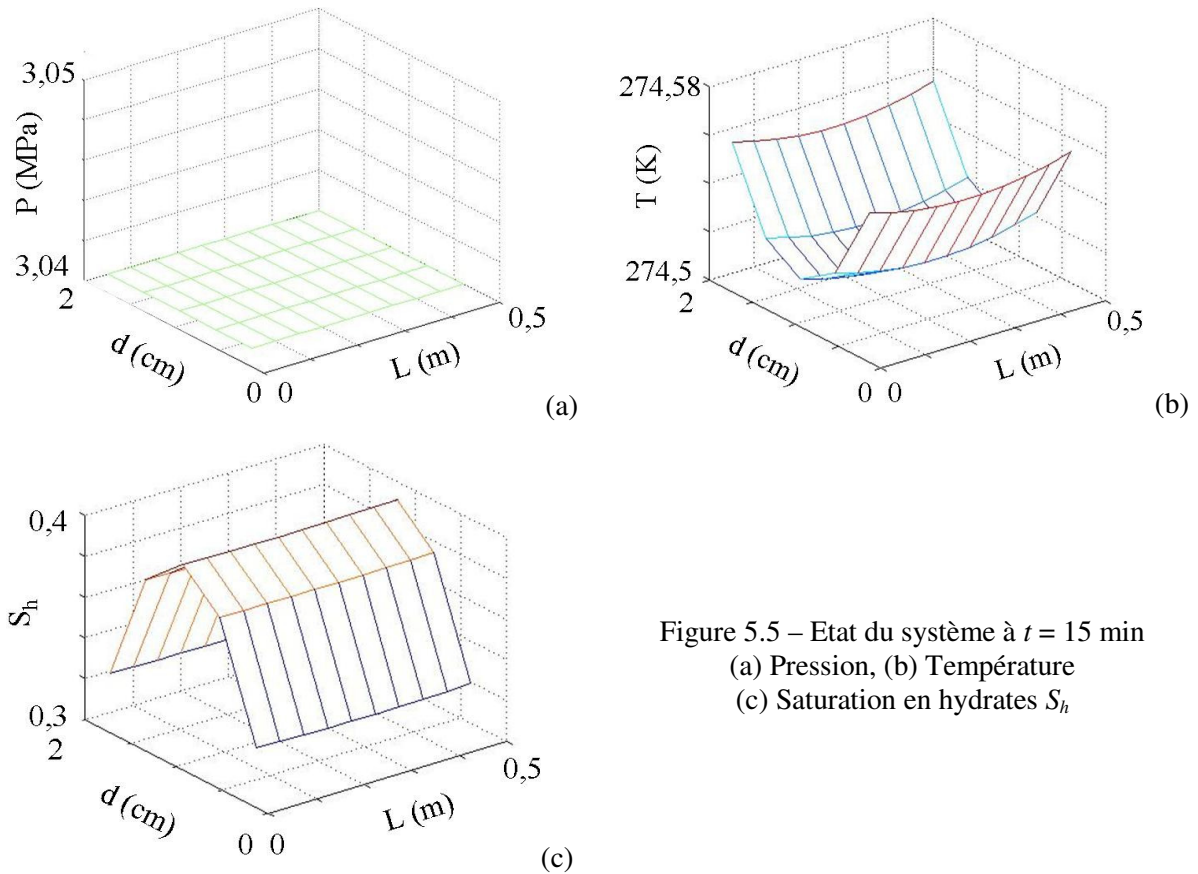


Figure 5.5 – Etat du système à $t = 15$ min
 (a) Pression, (b) Température
 (c) Saturation en hydrates S_h

5.2 Etude numérique de la dissociation

L'étude de la dissociation des hydrates sédimentaires présentée ici a pour objectif le repérage et la mise en évidence des paramètres influant sur le processus de dissociation et plus précisément sur les gradients de pression et de température au sein de la matrice sédimentaire et sur l'évolution du front de dissociation des hydrates. La question principale à laquelle nous tenterons de répondre ici est de savoir à partir de quel moment la matrice poreuse influe sur la dissociation et sur l'évolution de la température et de la pression.

5.2.1 Dissociation à cœur rétrécissant

Suite à la dépressurisation de la carotte sédimentaire à l'une de ses extrémités, la température diminue fortement au sein du milieu poreux, un transfert thermique radial prend naissance et engendre une dissociation à cœur rétrécissant (Cf. 5.1.2). Ce type de dissociation est possible lorsque le transfert de chaleur radial gouverne la dissociation, autrement dit lorsqu'aucun effet longitudinal (transfert de chaleur ou de masse) ne prend le dessus sur ce transfert radial: notamment, la pression reste constante dans toute la matrice sédimentaire tout au long de la dissociation.

Dans l'exemple présenté ci-dessus, la perméabilité absolue K_0 du sédiment est égale à 1.10^{-11} m². Nous pouvons nous demander si le même type de dissociation est observable pour une carotte sédimentaire ayant les mêmes caractéristiques ($S_h^0 = 0,5$, $\Delta P_m = 0,51$ MPa) hormis sa longueur que nous prenons égale à 1 m (deux fois plus grande).

La pression et la température au cœur de la carotte sédimentaire suivent exactement la même évolution que dans le cas précédent: à $t = 30$ s, la pression est quasiment uniforme (égale à P_d), la température au cœur de la carotte est égale à la température d'équilibre pour cette pression de dissociation (figure 5.6). La saturation en hydrates S_h évolue également bien de la même façon et une dissociation à cœur rétrécissant prend bien place: à $t = 15$ min, la saturation en hydrates S_h est bien plus faible près des bords de la carotte qu'au cœur de celle-ci et a le même profil d'évolution radiale sur toute la longueur de la carotte (figure 5.7).

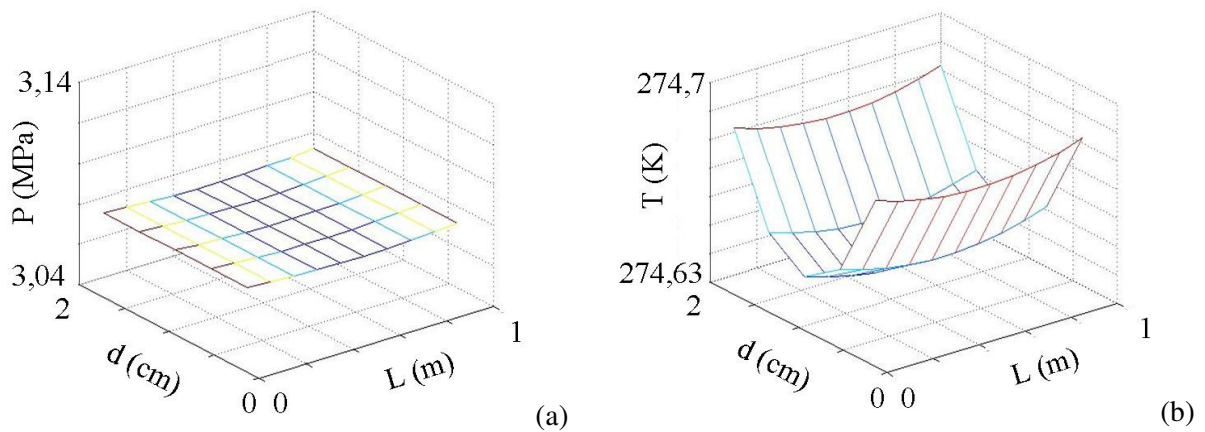


Figure 5.6 – Etat du système à $t = 30$ s
(a) Pression, (b) Température

Pour une carotte sédimentaire de ce type, la longueur n'a que peu d'impact (voire aucun) sur l'évolution du système au cours de la dissociation des hydrates de méthane sédimentaires.

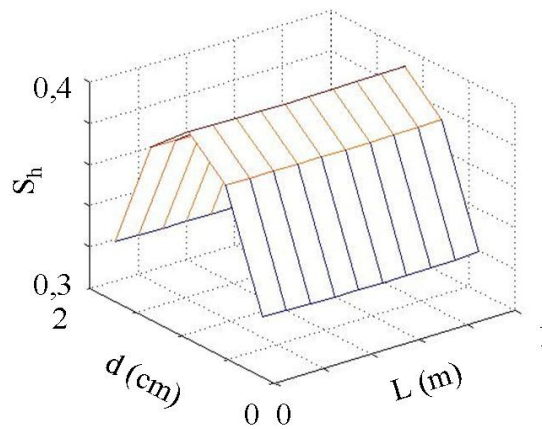
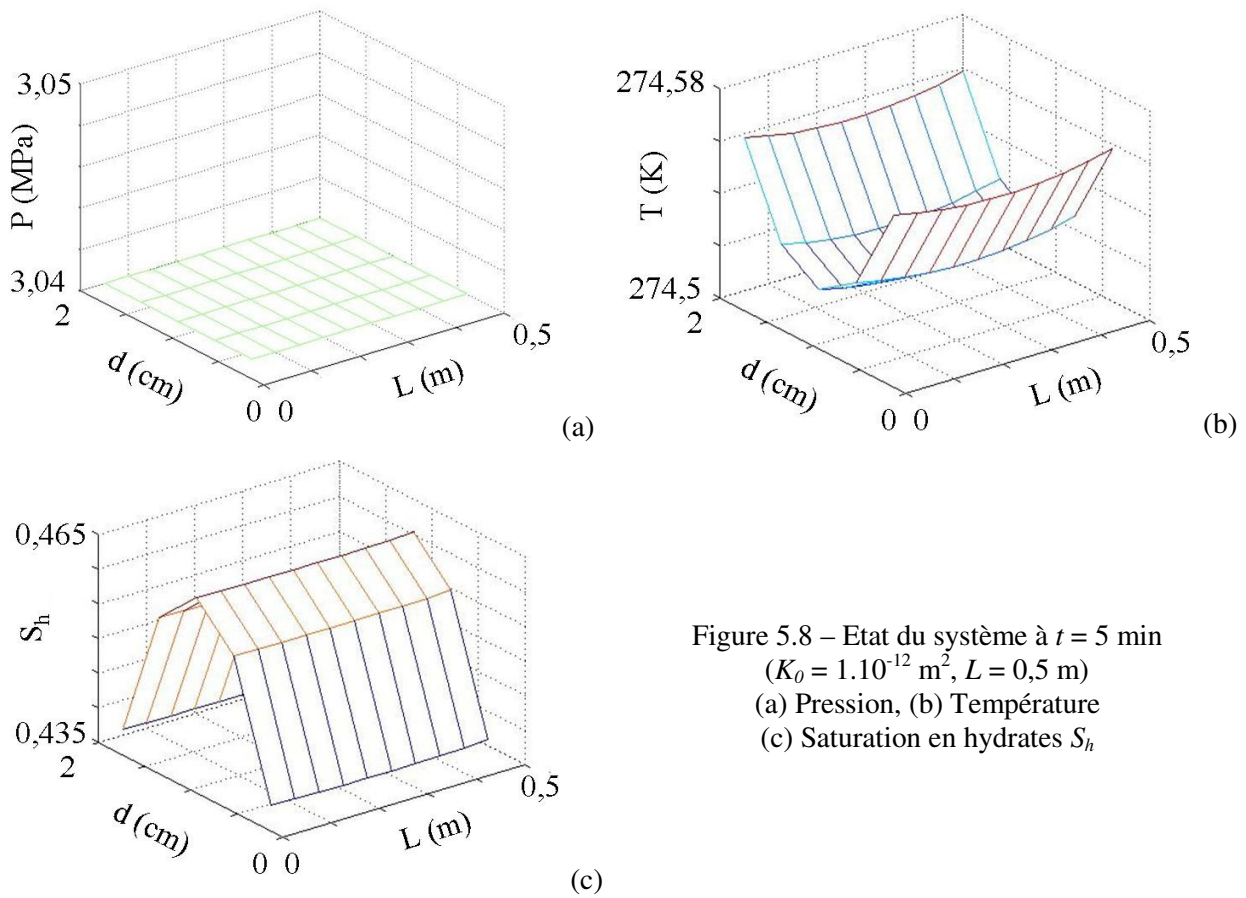


Figure 5.7 – Saturation en hydrates S_h à $t = 15$ min

Ainsi, si la longueur L de la carotte n'influe pas sur le type de dissociation et sur les profils de température et de pression, une diminution de la perméabilité absolue K_0 du sédiment n'influerait-elle pas sur ces profils ?

Prenons comme exemple une carotte sédimentaire avec les mêmes caractéristiques et conditions initiales que dans le premier exemple présenté ci-dessus ($S_h^0 = 0,5$, $\Delta P_m = 0,51$ MPa, $T^0 = 276$ K, $P^0 = 3,55$ MPa, $L = 0,5$ m) hormis la perméabilité absolue K_0 égale à 1.10^{-12} m² (dix fois plus faible). La même dépressurisation est appliquée à la carotte afin de dissocier les hydrates sédimentaires.

Dans ces conditions, le système évolue toujours de la même façon : la pression est uniforme et reste constante dans tout le domaine (égale à la pression de dissociation), la température au cœur de la carotte est égale à la température d'équilibre et la saturation en hydrates S_h admet un profil similaire et seulement radial (figure 5.8). La dissociation des hydrates est toujours gouvernée par le transfert de chaleur radial et s'effectue uniformément sur toute la longueur de la carotte.



Suite à ce parallèle avec les résultats précédemment obtenus, on cherche à savoir si la longueur L de la carotte influe toujours aussi peu sur l'évolution du système.

Pour un système sédimentaire identique hormis la longueur L deux fois plus grande, aucun transfert de masse notable n'apparaît au cœur du sédiment au cours de la dissociation (figure 5.9): on pourrait logiquement en conclure que pour un système de ce type, aucun gradient effet longitudinale ne participe à la dissociation des hydrates. Cette conclusion serait un peu hâtive à la vue des résultats numériques suivants.

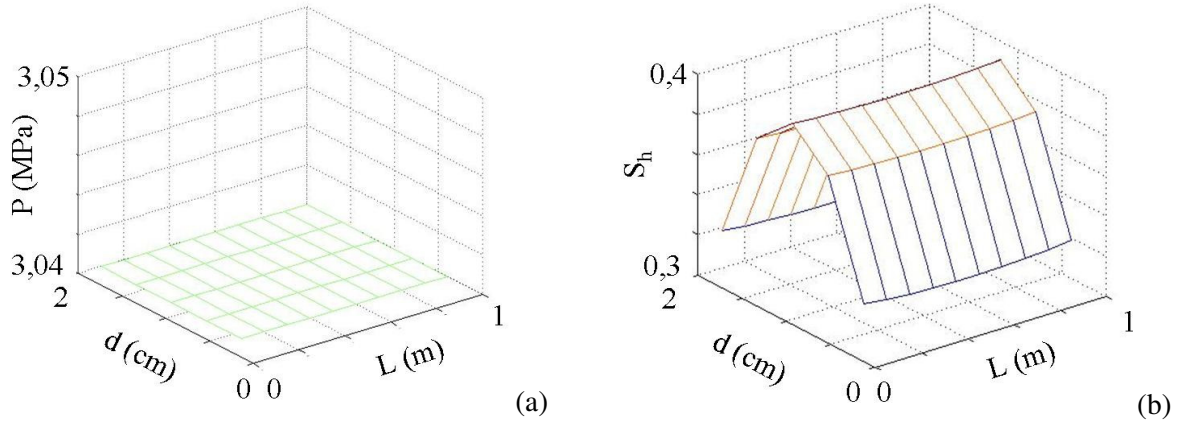


Figure 5.9 – Etat du système à $t = 15$ min ($K_0 = 1.10^{-12}$ m², $L = 1$ m)
(a) Pression, (b) Saturation en hydrates S_h

En effet, l'augmentation de la saturation initiale en hydrates S_h^0 engendre une évolution différente de la pression et de la température au cours des premiers instants de la dissociation. Contrairement aux exemples précédents pour lesquels la pression était uniforme dans le sédiment et égale à la pression de dissociation quelques secondes après la dépressurisation, la pression ne diminue pas uniformément et des gradients de pression longitudinaux commencent à apparaître (un écoulement de fluide longitudinal au sein de la matrice poreuse coexiste avec le transfert de chaleur radial) durant les premières minutes de la dissociation (figure 5.10).

En lien avec cette évolution de la pression dans le milieu poreux, la température dans la zone centrale de la carotte sédimentaire n'est plus uniforme et égale à la température d'équilibre $T_{eq}(P_d)$: la température est légèrement plus basse aux extrémités qu'au cœur de la matrice. Ce dernier résultat nous permet de cibler la frontière entre une dissociation où n'existe que le transfert radial et une où des transferts longitudinaux prennent place dans le milieu poreux.

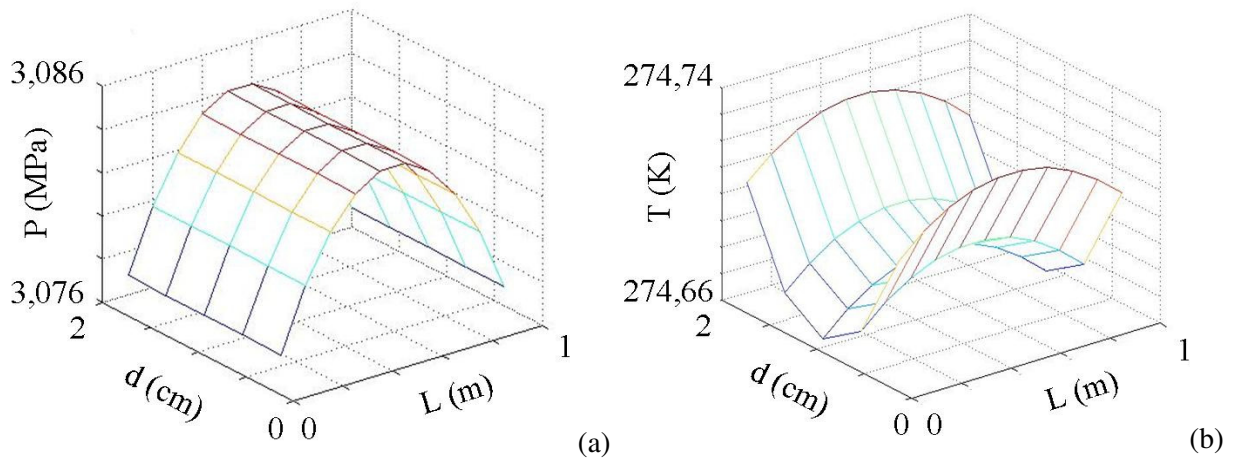


Figure 5.10 – Etat du système à $t = 30$ s
 $(K_0 = 1.10^{-12} \text{ m}^2, L = 1 \text{ m}, S_h^0 = 0,7)$
 (a) Pression, (b) Température

5.2.2 Impact du milieu poreux

Le mécanisme de dissociation décrit précédemment (dissociation à cœur rétrécissant, Cf. 5.1.2) ne s'applique pas à tous les systèmes sédimentaires partiellement saturés en hydrates de méthane. Comme l'a montré les résultats sur la figure 5.10, dans certaines conditions, des profils non uniformes de pression et de température sont visibles sur la longueur de la carotte. Afin de comprendre et d'étudier plus précisément ces variations et ces caractéristiques, des simulations numériques sont effectuées pour des systèmes sédimentaires semblables aux précédents mais moins perméable ou admettant une saturation initiale en hydrates S_h^0 plus grande.

Pour une carotte sédimentaire de perméabilité absolue K_0 égale à 1.10^{-13} m^2 , de saturation initiale S_h^0 égale à 0,5 et à laquelle une force motrice ΔP_m de 0,51 MPa est appliquée, les premières caractéristiques d'une dissociation à la fois radiale et longitudinale sont visibles sur les graphiques. La pression au sein du système ne diminue pas uniformément jusqu'à la pression de dissociation P_d fixée, la température est elle-même différente au centre de la carotte et aux extrémités (figure 5.11). La réaction de dissociation des hydrates sédimentaires (équivalent à la libération d'eau liquide et de méthane gazeux ou dissous au sein du milieu poreux) provoque des variations de saturation en eau et en gaz: le milieu poreux peu perméable et saturé en hydrates, en eau et en gaz est le siège d'un écoulement diphasique au cours de la réaction.

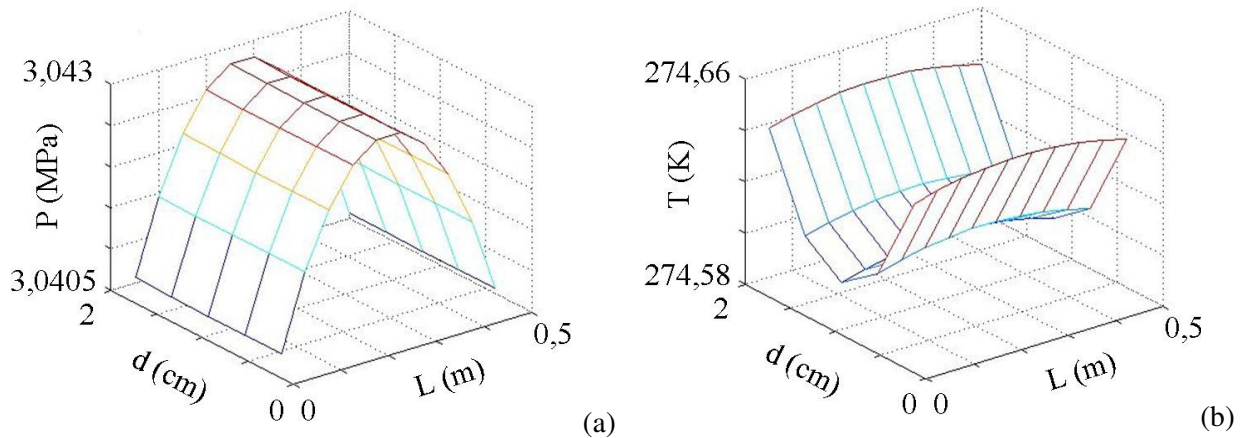


Figure 5.11 – Etat du système à $t = 30$ s
 $(K_0 = 1.10^{-13} \text{ m}^2, L = 0,5 \text{ m}, S_h^0 = 0,5, \Delta P_m = 0,51 \text{ MPa})$
 (a) Pression, (b) Température

La dépressurisation n'est effective et totale qu'aux extrémités du système dans un premier temps: la perméabilité K_0 faible du sédiment, la saturation initiale S_h^0 et la libération d'eau liquide et de méthane gazeux (par dissociation) sont autant de paramètres qui participent à la création des gradients de pression au sein du sédiment. Par conséquent, la baisse de température (liée principalement au caractère endothermique de la réaction de dissociation) est plus importante aux extrémités qu'au cœur du sédiment.

Pour une saturation initiale en hydrates S_h^0 supérieure et égale à 0,7 et une longueur du système deux fois plus grande, ces caractéristiques s'accroissent : les gradients longitudinaux de pression sont plus nets et forts que précédemment (figure 5.12 (a)). A l'instant $t = 30$ s, des gradients de pression de plusieurs bars sont mesurables au sein du système. Deux phénomènes participent et peuvent expliquer en partie cette observation :

- la faible perméabilité du système (perméabilité absolue du sédiment faible + saturation en hydrates élevée) rend difficile l'écoulement du méthane gazeux dans le milieu poreux au moment de la dépressurisation.
- la libération de fluide au moment de la dissociation qui localement peut provoquer une augmentation de la pression (principalement dans les parties centrales de la carotte) si le fluide libéré ne peut s'écouler facilement et rapidement vers les extrémités.

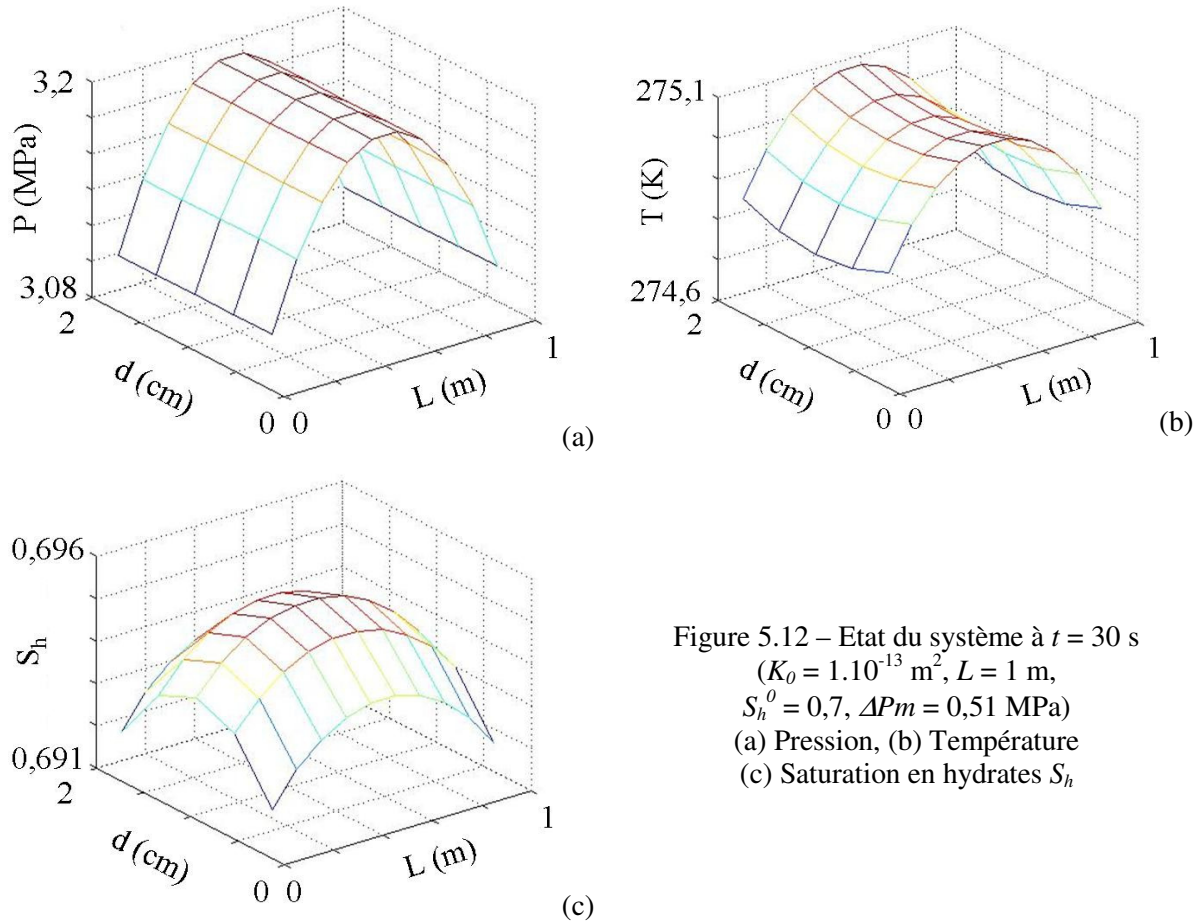


Figure 5.12 – Etat du système à $t = 30$ s
 $(K_0 = 1.10^{-13} \text{ m}^2, L = 1 \text{ m},$
 $S_h^0 = 0,7, \Delta P_m = 0,51 \text{ MPa})$
 (a) Pression, (b) Température
 (c) Saturation en hydrates S_h

Parallèlement à cela, la température et la saturation en hydrates S_h du système ont une évolution radiale et longitudinale (figure 5.12 (b)/(c)): les hydrates ne se dissocient plus de l'extérieur vers l'intérieur, les surpressions au cœur du sédiment limitent la dissociation des hydrates; par conséquent, la température est bien moins basse au cœur du système en raison d'une réaction de dissociation limitée.

Ainsi, pour de tels systèmes sédimentaires, de forts gradients longitudinaux de pression et de température se créent au sein du milieu poreux, la dissociation des hydrates de méthane est à la fois à cœur et à longueur rétrécissant.

Un suivi dans le temps de la pression, de la température et de la saturation en hydrates S_h permet de mieux comprendre le mécanisme de dissociation pour un tel système sédimentaire (figure 5.13).

Au fil du temps et de l'état d'avancement de la réaction de dissociation, les gradients de pression s'affaiblissent pour arriver jusqu'à l'uniformité de la pression dans le système en cours ou à la fin de la dissociation (annulation caractéristique d'un transfert de masse de plus en plus faible). La dissociation des hydrates suit clairement une évolution selon les deux axes.

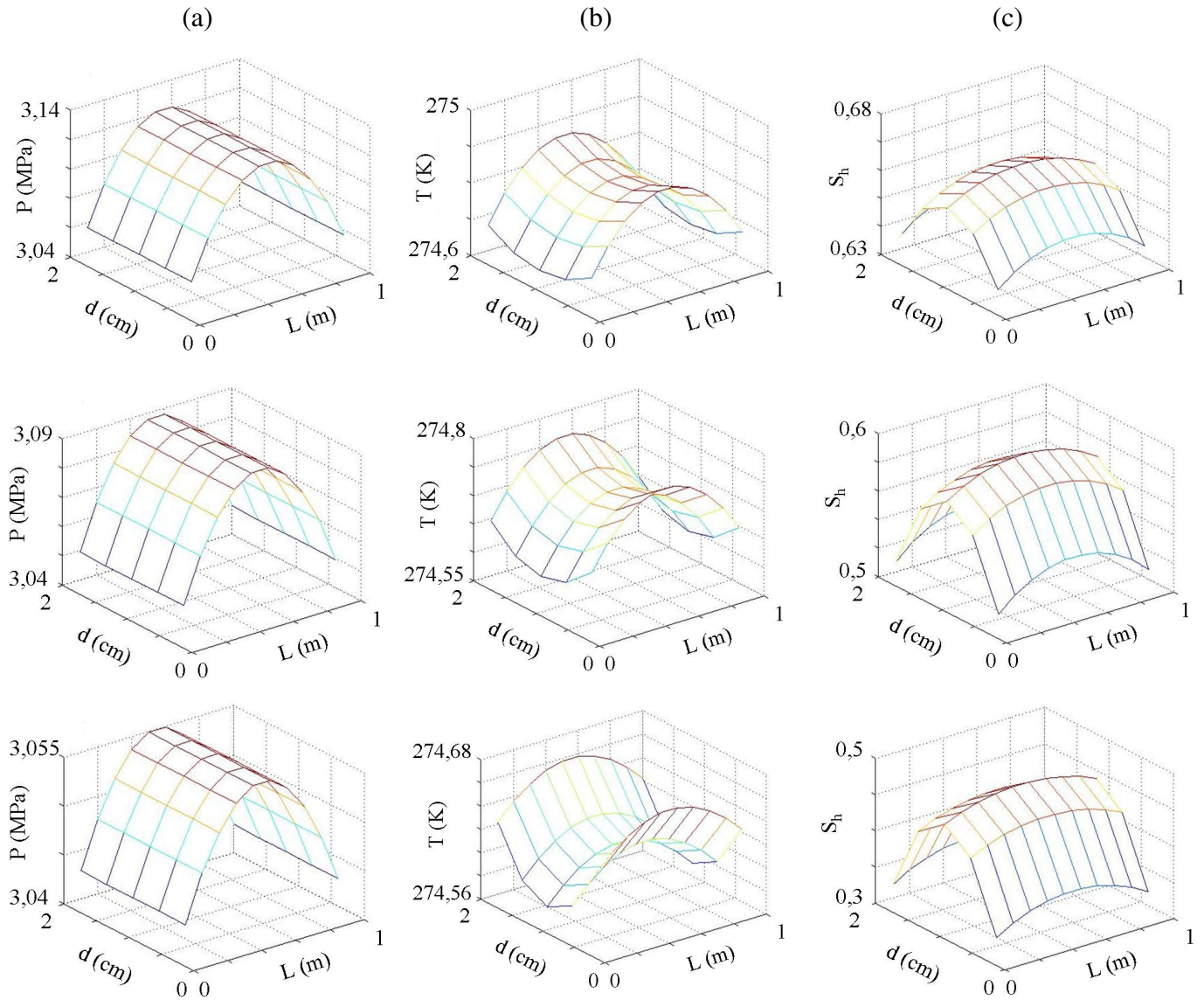


Figure 5.13 – Etat du système à différents instants t
 $(K_0 = 1.10^{-13} \text{ m}^2, L = 1 \text{ m}, S_h^0 = 0,7, \Delta P_m = 0,51 \text{ MPa})$
 (a) Pression, (b) Température, (c) Saturation S_h
 $t = 5 \text{ min} / 15 \text{ min} / 30 \text{ min}$

Les hydrates sédimentaires se dissocient à la fois sur les côtés et sur les extrémités du système sédimentaire. La température dans le système sédimentaire suit une évolution comparable à celle de la pression en diminuant progressivement jusqu'à la température d'équilibre $T_{eq}(P_d)$.

Un transfert de masse existe clairement au sein du milieu poreux et participe à la dissociation des hydrates de méthane. La variation d'un paramètre lié (directement ou indirectement) à ce transfert de masse perturbe l'évolution du système, des grandeurs macroscopiques et influe sur la dissociation.

Ainsi, pour une carotte sédimentaire identique à la précédente à l'exception de la longueur (égale à 1,5 m), le transfert de masse longitudinal prend le pas sur le transfert de chaleur radial et gouverne la réaction de dissociation des hydrates de méthane. Les hydrates se dissocient plus rapidement sur les extrémités que sur les bords extérieurs de la carotte. La première zone sans hydrate est donc logiquement le début (ou la fin) de la carotte (figure 5.14). La température au sein du sédiment admet son plus fort gradient le long de la carotte, elle évolue dans un premier temps en diminuant lentement et progressivement jusqu'à la température d'équilibre.

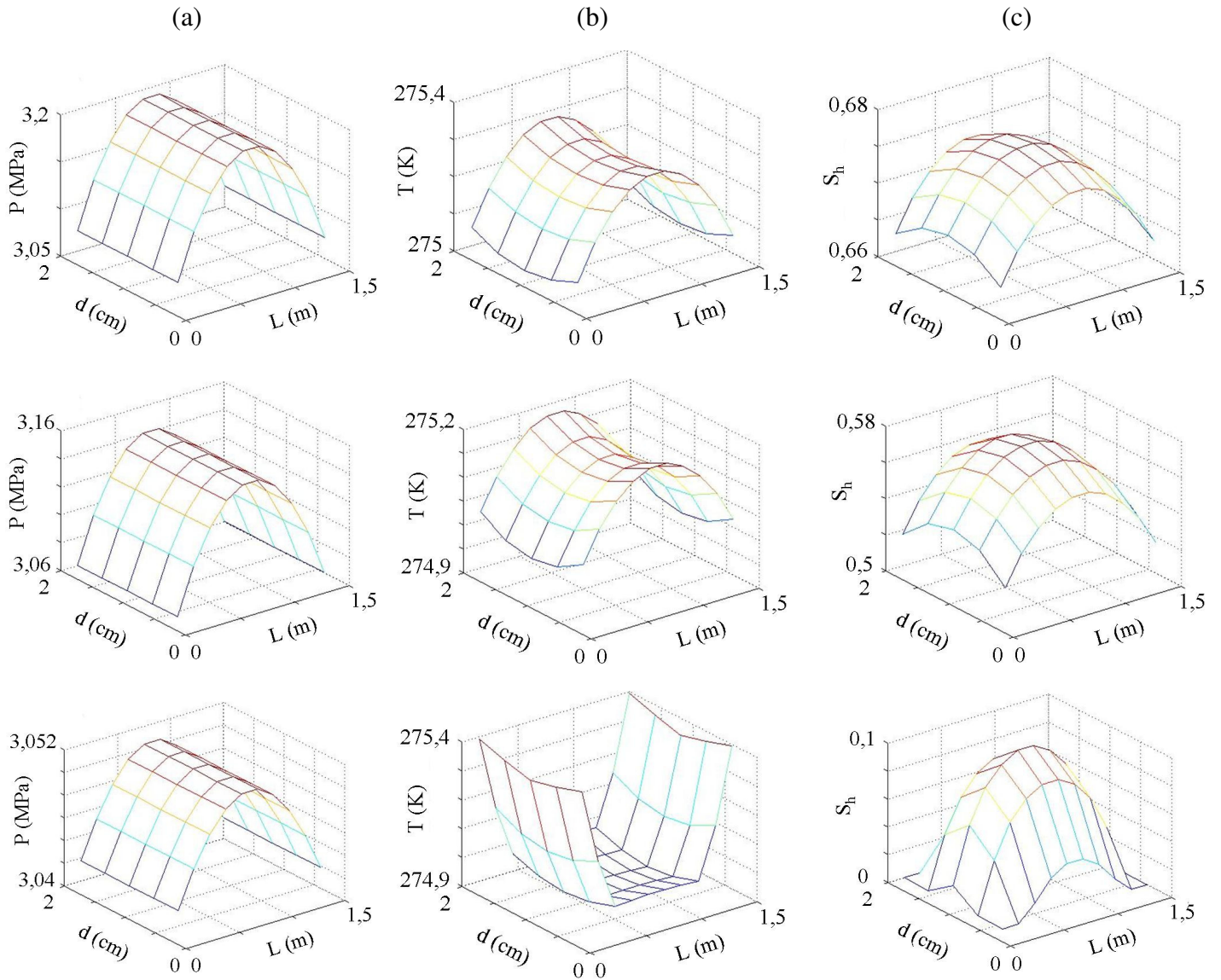


Figure 5.14 – Etat du système à différents instants t
 $(K_0 = 1.10^{-13} \text{ m}^2, L = 1,5 \text{ m}, S_h^0 = 0,7, \Delta P_m = 0,51 \text{ MPa})$
 (a) Pression, (b) Température, (c) Saturation S_h
 $t = 5 \text{ min} / 15 \text{ min} / 45 \text{ min}$

Cependant, la température ne reste pas indéfiniment égale à cette valeur : une fois la dissociation des hydrates terminée (et donc la "consommation" de chaleur nécessaire à cette réaction), la température (localement) peut revenir à sa température de consigne égale à la température des parois T_p . Ainsi, de forts gradients longitudinaux de température apparaissent en fin de réaction (sous forme de paliers), caractéristiques d'une zone sans hydrates aux extrémités et d'une zone de dissociation (où des hydrates sont encore en train de se dissocier) au cœur de la carotte sédimentaire.

5.2.3 Cinétique de dissociation de la carotte sédimentaire

Les paragraphes précédents ont mis en évidence la présence éventuelle de gradients longitudinaux de pression et de température au cœur du sédiment au cours de la dissociation des hydrates sédimentaires. On peut se demander quel est l'impact de ces gradients sur la cinétique de dissociation. Ainsi, l'évolution du temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (temps au bout duquel la moitié des hydrates initialement présents dans la carotte sédimentaire sont dissociés) selon les simulations numériques effectuées permet de quantifier l'impact des paramètres sur la cinétique de dissociation.

Le souci de limiter les erreurs de mesures expérimentales et d'avoir le même outil d'analyse dans l'étude numérique et dans celle expérimentale explique le choix de l'utilisation du temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ et non du temps de dissociation complète (Cf. 8.3.2.8).

Les tableaux présentés dans ce paragraphe donnent l'évolution du temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ selon différents paramètres tels que la saturation initiale en hydrates S_h^0 , la perméabilité absolue K_0 du sédiment, la force motrice ΔPm appliquée au système, le rapport de taille L/d et la conductivité thermique λ_s du sédiment. Pour chaque tableau, les conditions initiales de la carotte sédimentaire sont données, par défaut la conductivité thermique λ_s du sédiment est de $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la pression initiale P^0 est de 3,55 MPa et la température initiale T^0 est de 276 K.

5.2.3.1 Transfert de chaleur et conductivité thermique

Pour des carottes sédimentaires dont le rapport de taille L/d n'est pas suffisamment grand ou dont la saturation initiale S_h^0 n'est pas suffisamment élevée, la dissociation des hydrates est gouvernée par le transfert de chaleur radial. Ainsi, quelle que soit la perméabilité absolue K_0 du sédiment partiellement saturé en hydrates de méthane (toutefois supérieure à 1.10^{-13} m^2), le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ ne varie pas. Il peut être considéré comme indépendant de la

perméabilité K_0 (tableau 5.1). Aucun transfert de masse n'intervenant de façon prédominante au cours de la réaction, la variation de K_0 n'influe pas sur la cinétique de dissociation.

	$t_{1/2}$ (min)	
	1.10^{-11}	23,25
	1.10^{-12}	22,9
	1.10^{-13}	22,9

Tableau 5.1 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min)
selon la perméabilité absolue K_0 du sédiment
($\Delta Pm = 0,51$ MPa, $L/d = 12$, $S_h^0 = 0,5$)

Dans le cas d'une dissociation gouvernée par le transfert de chaleur radial, la conductivité thermique λ_s du sédiment influe logiquement et nettement sur la cinétique de dissociation. Une augmentation de cette conductivité thermique revient à faciliter le transfert de chaleur responsable de la dissociation et donc à accélérer sa cinétique (tableau 5.2). A l'inverse, dans le cas d'une diminution de la conductivité thermique du sédiment, la cinétique est ralentit et le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ augmente en conséquence.

L'évolution du temps de demi-dissociation selon la conductivité thermique λ_s n'est cependant pas linéaire, d'autres paramètres telles que la conductivité thermique du méthane, de l'eau et des hydrates de méthane jouent un rôle sur la dissociation et sa cinétique.

	$t_{1/2}$ (min)	
	0,24	59,8 / 67,7
	1,4	23 / 25,5
	7	17,9 / 20,7

Tableau 5.2 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min)
selon la conductivité thermique λ_s du sédiment
($L/d = 25$, $S_h^0 = 0,5$ / $S_h^0 = 0,7$, $\Delta Pm = 0,51$ MPa, $K_0 = 1.10^{-12}$ m²)

La conductivité thermique λ_s évoluant d'un facteur cinq (de 0,24 à 1,4 W.m⁻¹.K⁻¹), la réaction de dissociation n'est cependant pas cinq fois plus rapide. A la vue de ces résultats, on peut faire l'hypothèse que le temps de demi-dissociation atteindra une valeur seuil en dessous de laquelle il ne pourra descendre et ce quelque soit la valeur de λ_s . En effet, le gain en temps sur la variable $t_{1/2}$ est bien plus important lorsque la conductivité λ_s passe de 0,24 à 1,4 W.m⁻¹.K⁻¹

que lorsqu'elle passe de 1,4 à 7 W.m⁻¹.K⁻¹, bien que dans les deux cas un facteur cinq soit appliqué pour la conductivité thermique.

5.2.3.2 Transfert de masse et perméabilité

Pour un système sédimentaire dont le rapport de taille et/ou la saturation initiale en hydrates S_h^0 sont légèrement supérieures à ceux du tableau 5.1, une conclusion identique est obtenue. Les résultats du tableau 5.3 montrent que, pour des sédiments de perméabilité absolue K_0 supérieure ou égale à 1.10^{-12} m², le temps de demi-dissociation ne dépend en aucun cas de la perméabilité K_0 ; il est uniquement déterminé par la cinétique du transfert de chaleur (cette conclusion étant valable quelle que soit la force motrice ΔPm).

Le tableau 5.3 permet également de conclure quant à l'impact de la force motrice ΔPm (appliquée au système) sur la cinétique de dissociation. Logiquement, plus la force motrice est élevée, plus la dissociation sera rapide (plus le taux de dissociation sera élevée) et donc plus le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ sera faible.

Cependant, lorsque la perméabilité absolue du sédiment est prise égale à 1.10^{-13} m², les conclusions diffèrent. Pour de tels systèmes sédimentaires, la pression ne se stabilise pas uniformément à la pression de dissociation au cours des premières minutes de la dissociation (Cf. 5.2.2): des gradients longitudinaux de pression apparaissent au sein du milieu poreux, un transfert de masse prend place au cours de la dissociation des hydrates sédimentaires.

		Force motrice ΔPm (MPa)		
		0,66	0,51	0,36
Perméabilité absolue K_0 du sédiment (m ²)	1.10^{-11}	17,5 / 19,75	23,15 / 26,4	34,2 / 39,3
	5.10^{-12}	/	23,1 / 26	/
	1.10^{-12}	17,35 / 19,35	23 / 25,5	33,9 / 38,9
	1.10^{-13}	17,75 / 22,35	23,7 / 29,2	34,8 / 41,9

Tableau 5.3 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min) selon la perméabilité absolue K_0 du sédiment et la force motrice ΔPm appliquée au système ($S_h^0 = 0,5$ / $S_h^0 = 0,7$, $L/d = 25$)

L'influence des gradients longitudinaux sur la cinétique de dissociation est immédiatement visible et mesurable. Le temps de demi-dissociation augmente nettement dans cette situation

(tableau 5.3): pour un sédiment de perméabilité absolue K_0 égale à 1.10^{-13} m^2 , de saturation initiale S_h^0 égale à 0,7, soumis à une dépressurisation de 0,51 MPa, le temps de demi-dissociation est de 29,2 minutes alors que pour des perméabilités absolues supérieures celui-ci est constant et de l'ordre de 26 minutes. L'augmentation du temps de demi-dissociation a également lieu pour une force motrice ΔPm différente.

Le tableau 5.4 présente le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ selon la force motrice ΔPm et la perméabilité K_0 pour une carotte sédimentaire deux fois plus longue ($L/d = 50$). Comme dans le tableau 5.3, pour une perméabilité absolue K_0 supérieure ou égale à une valeur seuil (1.10^{-12} m^2 , l'augmentation du rapport de taille L/d engendre celle de la valeur seuil), le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ ne varie pas avec la perméabilité (tableau 5.4). La dissociation est toujours gouvernée par le transfert de chaleur radial: pour une force motrice ΔPm de 0,51 MPa et une saturation initiale S_h^0 de 0,5, on retrouve bien le même temps de demi-dissociation que précédemment (de l'ordre de 23 minutes).

Parallèlement à cela, l'influence de la perméabilité absolue du sédiment sur la cinétique de dissociation est de plus en plus notable et commence pour des valeurs de K_0 de plus en plus grande.

		Force motrice ΔPm (MPa)		
		0,66	0,51	0,36
Perméabilité absolue K_0 du sédiment (m^2)	5.10^{-11}	17,4 / 19,1	23,2 / 26,2	/
	1.10^{-11}	17,5 / 19,8	23,2 / 26	34,2 / 39,3
	5.10^{-12}	17,5 / 20,2	22,9 / 26,1	/
	1.10^{-12}	17,5 / 20,2	22,7 / 26	33,9 / 38,9
	5.10^{-13}	21,7 / 25,2	25,5 / 29,3	/
	1.10^{-13}	22,6 / 28,4	26,1 / 31	37,2 / 41,6

Tableau 5.4 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min) selon la perméabilité absolue K_0 du sédiment et la force motrice ΔPm appliquée au système ($S_h^0 = 0,5$ / $S_h^0 = 0,7$, $L/d = 50$)

Ainsi, pour des sédiments de perméabilité K_0 inférieure ou égale à 5.10^{-13} m^2 , le temps de demi-dissociation varie nettement avec la perméabilité et la saturation initiale en hydrates, paramètres intimement liés au transfert de masse au sein du milieu poreux.

En effet, pour une force motrice ΔPm de 0,66 MPa et une saturation initiale S_h^0 égale à 0,7, la diminution de la perméabilité K_0 (de 1.10^{-12} à 5.10^{-13} m^2) provoque le ralentissement de la réaction de dissociation et donc l'augmentation du temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (de 20,2 à 25,2 minutes). Ce ralentissement se poursuit en cas de nouvelle diminution de la perméabilité absolue du sédiment. La variation de $t_{1/2}$ selon la perméabilité K_0 a lieu et est notable quelle que soit la valeur de la force motrice ΔPm et la saturation initiale en hydrates S_h^0 .

Enfin, lorsque la saturation initiale S_h^0 du sédiment en hydrates augmente (de 0,5 à 0,7), la variation de $t_{1/2}$ n'est pas identique pour toutes les perméabilités absolues K_0 et les forces motrices ΔPm . Comme le montre le tableau 5.4, la variation de $t_{1/2}$ sera plus forte pour une force motrice de 0,66 MPa que pour une force motrice de 0,36 MPa: le taux de dissociation des hydrates étant plus élevé, il engendre localement des surpressions de plus en plus fortes et un transfert de masse de plus en plus difficile (donc limitant).

5.2.3.3 Transition transfert de chaleur / transfert de masse

Le tableau 5.5 offre une vision globale de l'impact de la perméabilité absolue K_0 , du rapport de taille L/d et de la saturation initiale S_h^0 sur la cinétique de dissociation de la carotte sédimentaire.

Pour un sédiment de perméabilité absolue K_0 égale à 1.10^{-12} m^2 , le transfert de chaleur radial gouverne la dissociation pour des carottes dont le rapport de taille L/d est égale ou inférieure à 50. Pour un rapport de taille supérieur et une saturation initiale S_h^0 égale à 0,7, la dissociation des hydrates est gouvernée par le transfert de masse.

Pour un sédiment de perméabilité absolue égale à 1.10^{-13} m^2 , le transfert de masse au sein du milieu poreux gouverne la dissociation pour des carottes de rapport de taille supérieur à 25.

		Rapport de taille L/d			
		12	25	50	75
Perméabilité absolue K_0 du sédiment (m^2)	1.10^{-12}	23 / 25,5	23 / 25,5	22,7 / 26	22,7 / 29,8
	1.10^{-13}	23 / 25,4	23,7 / 29,2	26,1 / 31	28,7 / 33,2

Tableau 5.5 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min)
selon la perméabilité absolue K_0 du sédiment
et le rapport de taille de la carotte sédimentaire
($S_h^0 = 0,5$ / $S_h^0 = 0,7$, $\Delta Pm = 0,51 \text{ MPa}$)

5.3 Dimensionnement

La dissociation d'une carotte sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux paramètres et par conséquent sensible aux variations de ceux-ci. La conductivité thermique λ_s et la perméabilité absolue K_0 du sédiment sont les deux paramètres clés de cette dissociation en raison de leur participation et de leur implication dans les transferts gouvernant ce phénomène (transfert de chaleur et transfert de masse). Ainsi, dans le chapitre suivant, une attention toute particulière sera portée à la réponse du système après une variation d'un de ces deux paramètres.

Le transfert de chaleur radial gouverne la dissociation de la carotte sédimentaire pour des carottes cylindriques ayant un rapport L/d inférieur à 25 (et ce pour des perméabilités absolues du sédiment K_0 allant jusqu'à 1.10^{-13} m^2). Pour une telle géométrie de carotte sédimentaire, des gradients de pression peuvent éventuellement exister mais ne sont ni observables ni mesurables expérimentalement: ils n'influent pas sur la réaction de dissociation des hydrates de méthane au cœur de la matrice sédimentaire.

Pour des carottes dont le rapport L/d est égal ou supérieur à 50, des phénomènes longitudinaux au sein du milieu poreux apparaissent de façon notable et influent sur l'avancement de la réaction de dissociation. Ainsi, travaillant pour la partie expérimentale avec des sédiments de perméabilités absolues K_0 comprises entre 1.10^{-11} m^2 et 1.10^{-13} m^2 , un rapport minimum L/d égal à 50 est nécessaire afin de mesurer expérimentalement des gradients longitudinaux de pression et de température au cœur de la matrice sédimentaire (par exemple, pour un diamètre de conduite égal à 2 cm, la longueur minimale sera égale à 1 m). Pour des carottes sédimentaires cylindriques de rapport L/d supérieur à ce rapport minimum, les transferts de masse gouvernent la dissociation des sédiments partiellement saturés en hydrates de méthane et influent donc sur sa cinétique.

III

Partie

Expérimentale

6 Appareillage expérimental

Au cours de cette partie, le matériel utilisé, les matériaux choisis ainsi que les systèmes de mesures et de contrôles mis en place seront définis et justifiés. L'appareillage expérimental développé pour cette étude sera présenté avec toute sa partie instrumentation.

6.1 Système expérimental

Comme vu précédemment, de nombreuses techniques existent pour former des hydrates en phase *bulk* ou dans une matrice sédimentaire. On s'intéresse dans l'étude à la formation et à la dissociation d'hydrate de méthane au sein d'un sédiment. Ainsi, pour atteindre cet objectif, une méthode de formation d'hydrate à partir d'eau liquide est développée et mise en place. Les différents composants utilisés sont donnés dans ce paragraphe.

6.1.1 Gaz

Le gaz utilisé dans cette étude est du méthane N35 (CH_4) fourni par la société AIR LIQUIDE dont la pureté est supérieure à 99,9 % massique; les concentrations des impuretés dans le gaz sont données dans le tableau 6.1.

Impureté	Concentration, ppm
C_2H_6	< 200
CO_2	< 10
H_2O	< 5
H_2	< 20
O_2	< 10
N_2	< 200

Tableau 6.1 – Impuretés du méthane N35

6.1.2 Eau

L'eau utilisée pour les expériences suivantes est produite par un purificateur Milli-Q115 Plus dont la pureté est donnée dans le tableau 6.2.

Résistivité, Mégohms-cm	18,2
Taux de Carbone Organique Total (COT), ppb	< 5

Tableau 6.2 – Pureté de l'eau

6.1.3 Sédiment

Le choix de la matrice ou des matrices sédimentaires utilisées dans cette étude est capital et doit s'adapter et prendre en compte les grandeurs que nous allons suivre et mesurer au cours des expériences.

Les transferts de masse et de chaleur au sein de la matrice sédimentaire étant étudiés, et comme nous l'avons vu dans le chapitre sur la modélisation, la perméabilité du sédiment et sa conductivité thermique sont deux facteurs clés dans ces transferts.

Ainsi, le choix de sédiments de différentes perméabilités et conductivités thermiques est intéressant ici et permettra d'obtenir des résultats complets et comparables avec ceux obtenus grâce au modèle numérique. Cinq populations de sédiment sont donc utilisées au cours des expériences. Tous ces sédiments sont considérés comme inertes chimiquement. Les caractéristiques de chacune de ces populations sont données dans ce paragraphe.

6.1.3.1 Type, composition et granulométrie

- Sable russe

Ce sable nous a été fourni par le professeur Chuvilin E.M. (professeur à l'Université de Moscou) dans le cadre du projet INTAS (projet européen piloté par le professeur Kuhs W. de l'Université de Göttingen).

Ce sable date de l'ère jurassique supérieure et a été trouvé dans la région de Moscou (Lubercy). Il est composé à plus de 90 % de quartz. Les grains de sable peuvent être considérés comme sphériques (images 6.1). Le diamètre moyen de cette population est de 255 μm (tableau 6.4) et la distribution en taille de grain admet un profil gaussien (figure 6.1).

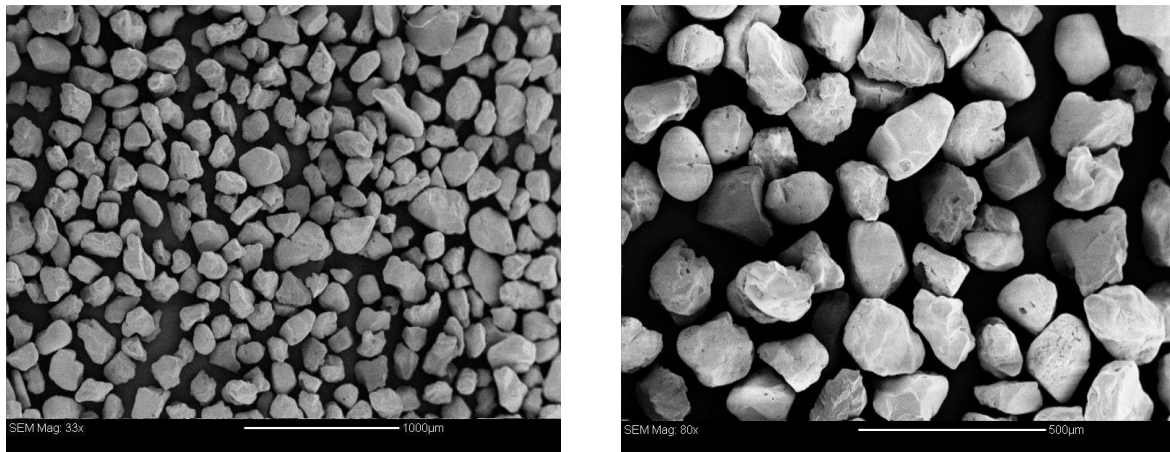


Image 6.1 (a) et (b) – Photos de grains de sable obtenues par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

- Silice

Cette population correspond à de la silice classiquement utilisée dans des sableuses pour nettoyer des matériaux. La distribution en tailles de grains est donnée sur la figure 6.1 et les diamètres médians dans le tableau 6.4. Ce sédiment est composé à plus de 90 % de silice et les grains sont de géométrie sphérique.

- Microbilles de verre

Ces microbilles de verre sont fournies par la société MINERALEX. Trois populations bien distinctes de ces microbilles sont utilisées. L'analyse chimique moyenne de ces microbilles est donnée dans le tableau 6.3. Elles sont de géométrie sphérique, d'une dureté de 6 mohs et de couleur blanche.

Composant	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO / Fe ₂ O ₃	K ₂ O
% molaire	72,5	13,7	9,8	3,3	0,4	0,2	0,1

Tableau 6.3 – Analyse chimique moyenne des microbilles de verre

- ✓ Gros grains (Type 1)

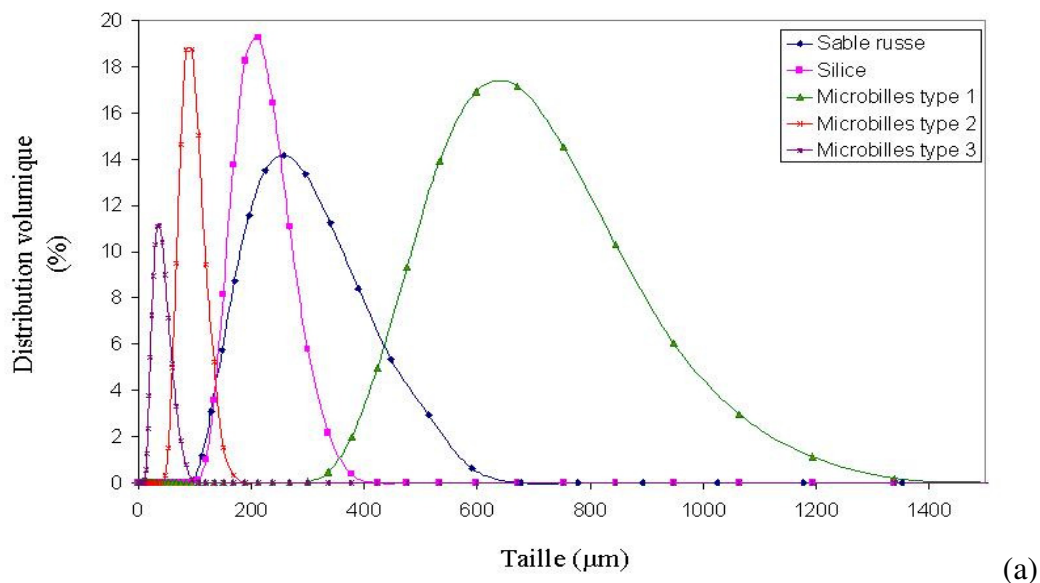
Cette population est constituée de microbilles de diamètre compris entre 400 et 800 μm avec un diamètre moyen de 645 μm .

- ✓ Grains fins (Type 2)

Microbilles de diamètre compris entre 60 et 130 μm avec un diamètre moyen de 90 μm .

- ✓ Grains très fins (Type 3)

Microbilles de diamètre compris entre 10 et 80 μm avec un diamètre moyen de 30 μm .



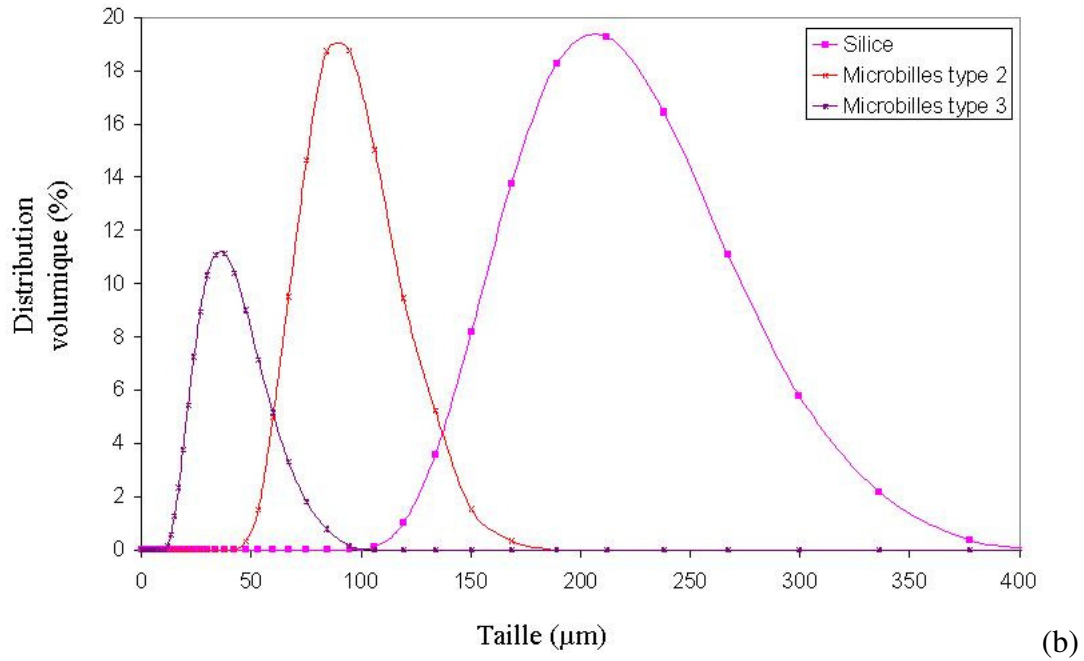


Figure 6.1 (a) et (b) – Distributions granulométriques des sédiments (granulomètre MALVERN)

Type	d(0,1) (μm)	d(0,5) (μm)	d(0,9) (μm)
Sable russe	160	255	410
Silice	153,5	205	276
Microbilles de verre (Type 1)	465	645	900
Microbilles de verre (Type 2)	66	90	120
Microbilles de verre (Type 3)	20	30	60

Tableau 6.4 – Données granulométriques des sédiments
d(0,1): 10 % des grains ont un diamètre inférieur à d(0,1)
d(0,5): diamètre moyen des grains pour une population donnée
d(0,9): 10 % des grains ont un diamètre supérieur à d(0,9)

6.1.3.2 Densité

Une mesure expérimentale de la densité volumique par pycnométrie a été effectuée pour ces différents types de sédiment (à l'aide d'un bécher, partiellement rempli de sédiment, que l'on remplit ensuite entièrement d'eau; la connaissance du volume du bécher, de la densité de l'eau et de la masse du bécher rempli permet d'obtenir une valeur expérimentale de la densité). Les densités volumiques obtenues par cette méthode sont données dans le tableau 6.5. En ce qui concerne le sable russe et les microbilles de verre, les valeurs expérimentales sont bien en accord avec celles données par le fournisseur. Cette mesure expérimentale est effectuée à

température ambiante. Le sable russe et les microbilles de verre ont une densité volumique comparable tandis que celle de la silice est légèrement inférieure.

6.1.3.3 Porosité

La porosité d'un matériau sédimentaire est une donnée capitale pour les transferts de masse. (Bear. ,1972) donne la porosité de quelques matériaux sédimentaires (porosité comprise entre 30 et 40 % pour le sable et la silice).

Afin d'obtenir une valeur plus précise pour la porosité des populations de grains utilisées, une mesure expérimentale simple est mise en place. Un volume donné (bêcher) est rempli de sédiment ; de l'eau est ensuite délicatement versée à la surface du sédiment jusqu'à ce qu'il soit totalement saturé en eau (l'eau ne pénètre plus dans la matrice sédimentaire et reste à la surface de celle-ci). La mesure de la masse initiale du sédiment contenu dans le bêcher puis de la masse du sédiment saturé en eau permet d'obtenir une mesure expérimentale de la porosité. Les résultats de cette mesure, effectuée à température ambiante, sont donnés dans le tableau 6.5. Ces résultats expérimentaux confirment bien ceux obtenus par (Bear. ,1972) et montrent une assez bonne uniformité de la porosité pour les populations de grains utilisées dans cette étude.

Population	Densité (g/cm ³)	Porosité (%)	Pourcentage massique en eau à saturation (%)
Sable russe	2,55	36,8	~ 20
Silice	2,07	35,5	~ 19
Microbilles de verre	2,6	34	~ 20,5

Tableau 6.5 – Densités, porosités et saturations massiques en eau expérimentales des populations de grains

6.1.3.4 Saturation en eau

Le pourcentage massique en eau à saturation est également obtenu expérimentalement par le biais de la mesure expérimentale de la porosité. Ce pourcentage massique correspond au rapport de la masse d'eau contenue dans la matrice sédimentaire sur la masse totale (sédiment + eau). Les pourcentages massiques en eau à saturation sont comparables pour les populations de grains considérées (tableau 6.5). Nous parlerons dans la suite indifféremment de pourcentage massique en eau ou de saturation en eau (fraction volumique).

6.1.3.5 Conductivité thermique

La conductivité d'un milieu poreux n'est pas une grandeur facilement accessible. De nombreux modèles existent afin de calculer cette conductivité thermique selon que la matrice

poreuse est partiellement ou totalement saturée (Cf. paragraphe 2.6). Nous donnerons ici (tableau 6.6) uniquement la conductivité thermique de quelques matériaux présents dans notre système et utile pour le calcul de la conductivité globale.

Matériau	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Quartz	6,8 – 12
Verre (Silice)	1 - 1,4
Eau	0,6
Méthane	0,032 ($T = 277 \text{ K}$)

Tableau 6.6 – Conductivité thermique de quelques matériaux

6.2 Appareillage

L'objectif premier de notre étude est la mise en évidence des grandeurs clés de la cinétique de dissociation des hydrates de méthane sédimentaires. Le modèle numérique développé a permis de se focaliser sur deux grandeurs (la conductivité thermique et la perméabilité) et de savoir à partir de quelle taille de carotte sédimentaire les transferts de masse influent sur la cinétique de dissociation.

La mise en place d'un dispositif expérimental est donc possible et envisagée afin de confirmer ces résultats numériques.

6.2.1 Description du dispositif

6.2.1.1 Vue globale

De façon globale, le dispositif expérimental va se composer d'une zone sédimentaire dans laquelle des hydrates de méthane vont se former et se dissocier et d'un système permettant un suivi des grandeurs macroscopiques telles que la pression et la température et de l'état d'avancement de la dissociation des hydrates de méthane.

La zone sédimentaire doit être de géométrie cylindrique avec une longueur très grande par rapport au diamètre (Cf. paragraphe 5.3). Afin de pouvoir mesurer la pression et la température à différents endroits de cette "carotte sédimentaire", celle-ci est découpée en cinq zones, cinq carottes, de longueurs différentes (30, 40, 60, 70, 110 cm) mais de même diamètre (figure 6.2). Pour chaque zone, 5 cm à chaque extrémité sont laissés pour pouvoir introduire les bouchons (Cf. paragraphe 6.2.1.2): à titre d'exemple, dans la zone de longueur 30 cm,

uniquement 20 cm sont occupés par le sédiment. Ces carottes sont montées en série et peuvent être assimilées (aux conditions de bord près) à une seule zone sédimentaire cylindrique d'une longueur de 260 cm (20 + 30 + 50 + 60 + 100). Dans la suite, nous noterons ces zones V_{20} , V_{60} , V_{30} , V_{50} et V_{100} (de gauche à droite dans le dispositif expérimental présenté sur la figure 6.2).

Toutes les carottes sont reliées entre elles par des tubes Inox de ¼ pouce. Une vanne ¼ tour est installée entre chaque zone sur ces tubes afin de rendre toutes ces zones indépendantes les unes des autres; ainsi, un système permettant la mise en pression (liaison à une bouteille de méthane) ou la dépressurisation de ces zones (liaison à l'atmosphère) est mis en place et constitué de vannes ¼ tour et d'une vanne 3 voies (lignes pointillées sur la figure 6.2).

Ces zones sont des tubes Inox d'un diamètre externe de 1 pouce (diamètre intérieur de 20,5 mm) résistant à une pression de 30 MPa. Une double paroi est placée sur chacun d'eux: ainsi, chacune des sections est reliée à un cryostat afin de réguler la température de la paroi externe de ces zones sédimentaires. Une mousse isolante est placée autour des doubles parois et des tuyaux du cryostat afin de limiter les pertes thermiques. Nous utilisons donc deux cryostats LAUDA, un mini-HUBER, un HUBER et un cryostat HUBER Tango.

Concernant la dissociation des hydrates, un dispositif composé d'une vanne pointeau, d'une électrovanne et d'un ballast a été mis en place à la suite des zones sédimentaires (figure 6.2).

Le dispositif expérimental est équipé de sept capteurs de pressions (numérotés de 1 à 7, que nous appellerons pour la suite $P1$, $P2$, $P3$, $P4$, $P5$, $P6$ et $P7$) et de cinq sondes de température (numérotée de I à V, que nous nommerons $T1$, $T2$, $T3$, $T4$ et $T5$).

L'électrovanne est placée dans le système afin de réguler la pression à une extrémité des zones sédimentaires au cours de la dissociation. Ainsi, elle est reliée au capteur de pression 6; une consigne en pression est donnée à l'électrovanne, lorsque la pression au niveau du capteur 6 dépasse cette consigne, l'électrovanne s'ouvre et permet la diminution de la pression en laissant échapper le gaz vers le ballast, l'électrovanne se referme quand la pression est inférieure à la consigne. La vanne pointeau est installée ici afin de réduire la section du tube permettant l'évacuation vers le ballast et donc de diminuer la pente de la descente en pression lorsque l'électrovanne est ouverte.

Les images 6.2 présentent le dispositif expérimental avec les zones sédimentaires verticales entourées des doubles parois et le système de dissociation des hydrates de méthane (électrovanne + vanne pointeau + ballast).

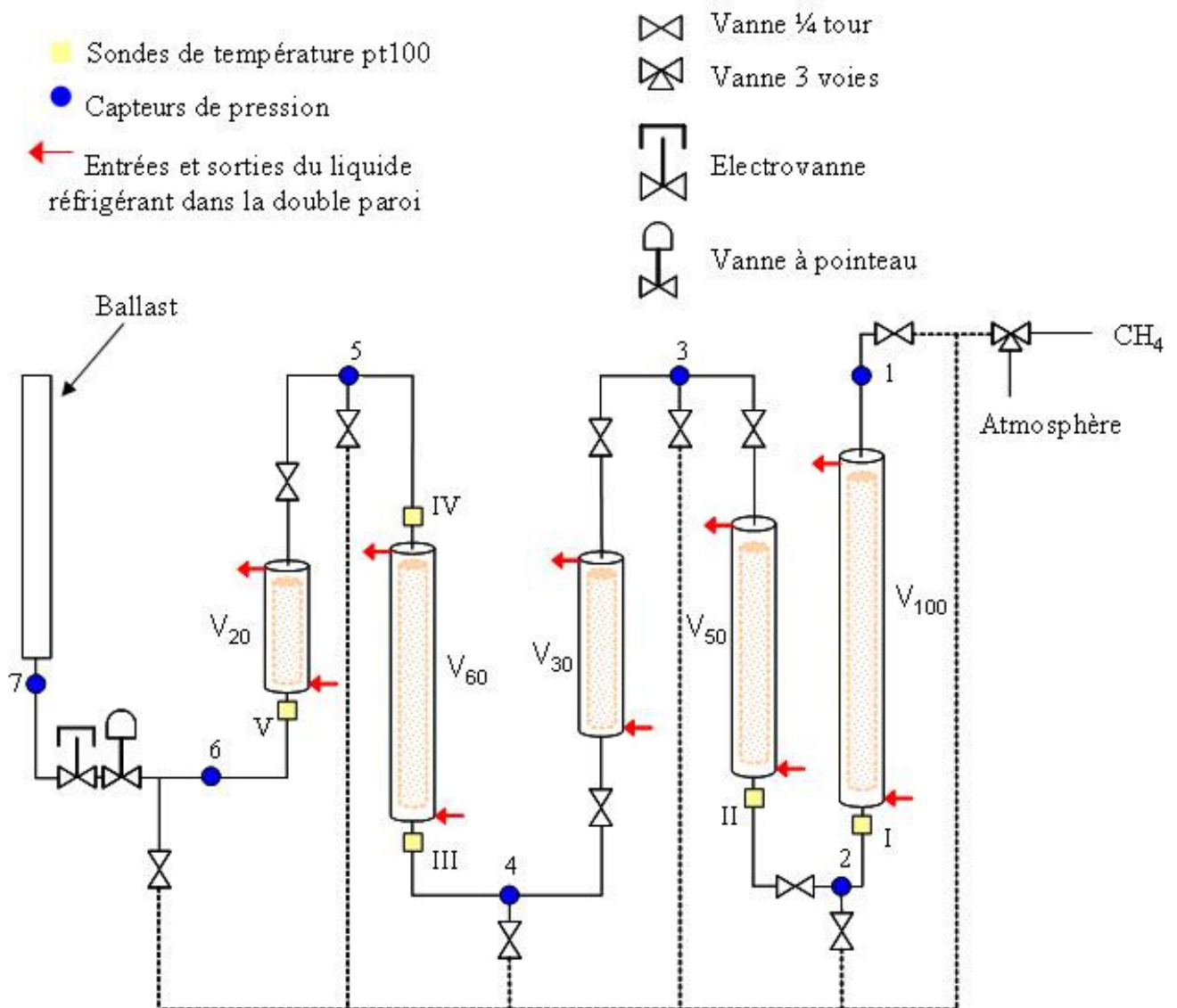


Figure 6.2 – Schéma de principe du dispositif expérimental



Image 6.2 – (a) Dispositif expérimental,
(b) Système de dissociation des hydrates de méthane

6.2.1.2 Zones sédimentaires

Les cinq zones sédimentaires sont les zones clés de ce dispositif expérimental. En effet, c'est à l'intérieur de ces zones que la formation et la dissociation d'hydrates de méthane vont se dérouler, les transferts de masse et de chaleur vont être intéressants à suivre pour notre étude. Ainsi, elles posent quelques problèmes techniques afin d'avoir accès aux grandeurs intéressantes et nécessitent un dispositif bien précis.

Nous avons vu précédemment que les zones sédimentaires possédaient des bouchons à chaque extrémité afin que le sédiment reste dans ces zones et ne pénètrent pas dans le reste du dispositif.

Ces bouchons, présentés sur la figure 6.3, sont en téflon afin de limiter les transferts et les pertes thermiques à chacune des extrémités. Les bouchons sont introduits dans le tube de 1 pouce et empêchent tout passage d'eau et de sédiment par l'interstice entre eux et le tube. Ce sont des bouchons cylindriques (38 mm de longueur, 21 mm de diamètre externe et 12 mm de diamètre interne), creux afin de permettre un écoulement libre du méthane et de l'eau. Une zone est donc prévue à l'extrémité de ceux-ci afin de pouvoir déposer des filtres, de tailles différentes, « bloquant » le passage du sédiment (figure 6.3(a)). Ainsi, quatre types de filtres sont utilisés :

- ✓ un filtre métallique avec une taille de maille de 150 μm
- ✓ un filtre métallique avec une taille de maille de 100 μm
- ✓ une toile de filtration nylon fourni par la société MILLIPORE avec une taille de maille de 20 μm
- ✓ une toile de filtration nylon fourni par la société MILLIPORE avec une taille de maille de 5 μm

La présence de ces filtres empêche la sonde de température de pénétrer dans le sédiment: la sonde mesure la température juste derrière les filtres. La sonde de température IV visible sur la figure 6.2 suit cet exemple.

Cependant, la température que l'on désire suivre dans le temps pendant la formation et la dissociation des hydrates de méthane est celle au cœur du système (sédiment + méthane + eau + hydrate). Un système a donc dû être mis en place afin de permettre à la sonde de pénétrer jusqu'au sédiment (figure 6.3(b)).

Une seconde pièce en téflon (figure 6.4), en forme de palet, est introduite au niveau des bouchons, à l'extrémité où se situaient les filtres. Cette pièce est constituée de 6 trous périphériques (diamètre de 1.5 mm) permettant l'écoulement du méthane et de l'eau et d'un trou central (diamètre de 28 mm) permettant le passage de la sonde de température. Les filtres, coincés entre cette pièce et le bouchon, sont également troués pour permettre à la sonde de passer. De cette façon, la sonde de température « plonge » dans la matrice sédimentaire et mesure la température au cœur du sédiment, sans entraver ou perturber l'écoulement diphasique. Les sondes de température I, II, III et V sont ainsi mises en place (image 6.3).

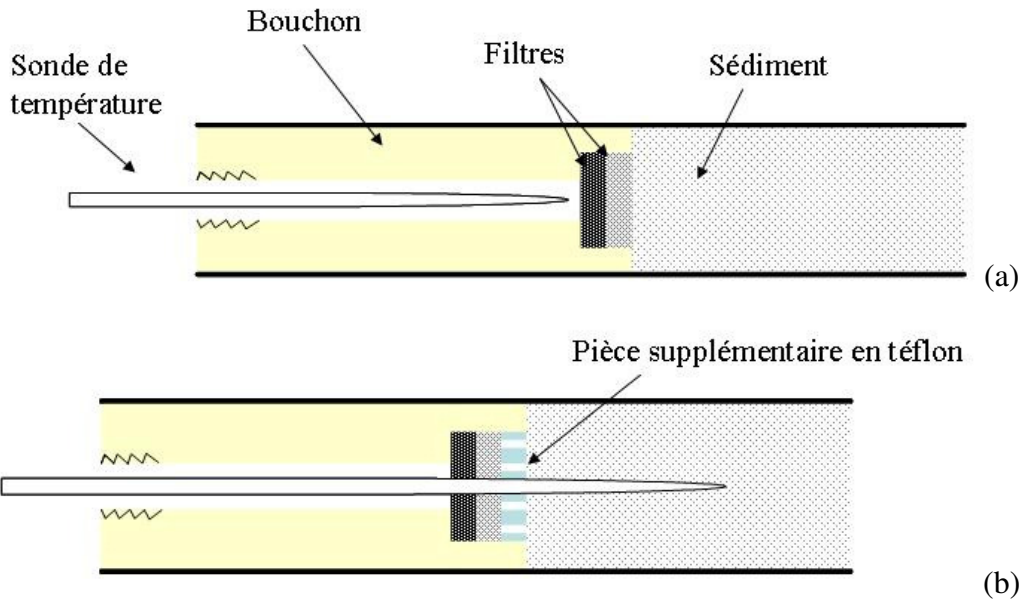


Figure 6.3 – (a) Bouchon en téflon initial avec sonde de température à l'extérieur du sédiment, (b) Bouchon en téflon avec pièce téflon supplémentaire et sonde de température pénétrante

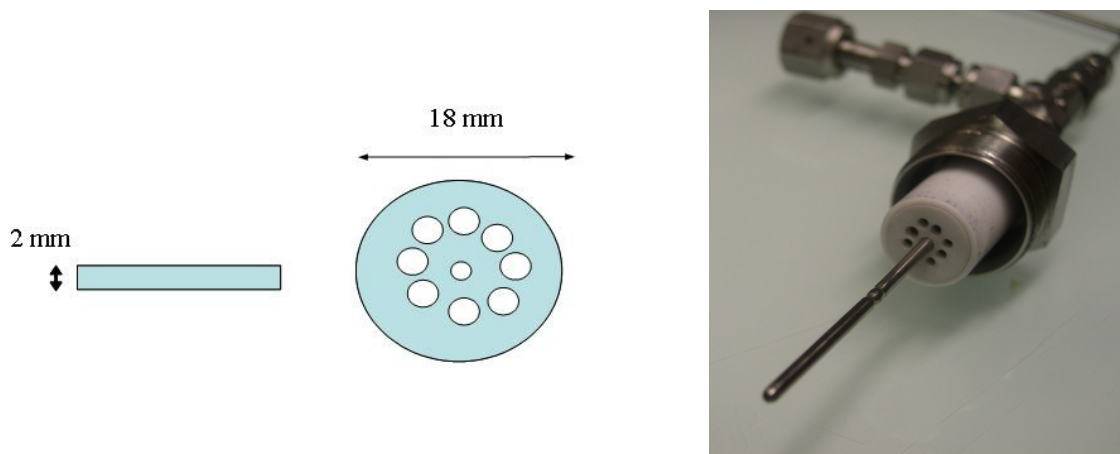


Figure 6.4 – Caractéristiques de la pièce supplémentaire en téflon
Image 6.3 – Bouchon en téflon avec sonde pénétrante

6.2.2 Instrument de mesure

6.2.2.1 Pression

Les capteurs de pression utilisés sont des capteurs piézo-résistifs ; deux types distincts sont utilisés dans ce dispositif :

- 6 capteurs offrant une gamme de mesure de 0 à 10 MPa. La précision dans cette gamme de mesure est de $\pm 0.1 \%$ de la pleine échelle soit ± 0.01 MPa.
- 1 capteur 0-2 MPa afin de mesurer l'évolution de la pression en méthane dans le ballast. Une gamme plus petite est choisie pour ce capteur afin d'obtenir une mesure plus précise. La précision est toujours de $\pm 0.1 \%$ de la pleine échelle soit ± 0.002 MPa.

MPa. Le volume du ballast est choisi de telle sorte que la pression en méthane à l'intérieur de celui-ci ne peut dépasser 2 MPa.

6.2.2.2 Température

La mesure de température dans l'ensemble du dispositif est assurée par plusieurs sondes pt100 reliées à des boîtiers WEST qui convertissent le signal de tension en une température en degrés Celsius. Toutes les sondes sont au préalable calibrées à l'aide d'un bain cryostaté dont on peut fixer la température.

6.2.2.3 Interface LABVIEW

Une plateforme LABVIEW a été développée afin de permettre l'enregistrement et la visualisation des mesures expérimentales au cours du temps. Les mesures à effectuer ainsi que leurs fréquences d'acquisition sont des paramètres réglables sur cette interface. Pour toutes les expériences menées dans cette étude, une fréquence d'une mesure toutes les 15 s sera choisie.

7 Protocole expérimental

La formation et la dissociation d'hydrates de méthane dans une matrice sédimentaire n'ont lieu que pour des conditions bien particulières (en pression, température, saturation en eau). Dans cette partie, le protocole opératoire est donné pour les différentes étapes d'une expérience. Nous nous intéresserons également aux paramètres ajustables que nous pouvons faire varier dans ce dispositif expérimental.

7.1 Description générale

De façon générale, une expérience se décompose en trois étapes bien distinctes successives.

7.1.1 Préparation

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la formation d'hydrates de méthane est effectuée à partir d'eau liquide. Comme les hydrates doivent se former au sein d'une matrice sédimentaire, une phase de "mouillage" du sédiment est donc nécessaire. Ainsi, afin d'obtenir une matrice sédimentaire mouillée de la façon la plus homogène possible, un protocole bien précis a été défini.

Ce protocole, développé par le professeur Chuvilin dans le cadre du projet INTAS, se décompose comme suit :

- mise en place du sédiment dans une enceinte réfrigérée (6°C) pendant 2h
- formation de glace avec l'eau purifiée
- pilage de la glace
- mélange du sédiment et des cristaux de glace
- mise au repos du mélange dans l'enceinte réfrigérée pendant 6h

Une fois ce mouillage terminé, le mélange est introduit dans chacune des zones sédimentaires (au préalable, chacune de ces zones est réfrigérée par un cryostat afin d'empêcher des phénomènes de séchage du sédiment au niveau des parois pendant le remplissage).

Un tassement par vibration et contrainte mécanique est appliqué pendant ce remplissage des carottes sédimentaires afin que le sédiment soit compacté (qu'il n'y ait plus de zone vide ou peu tassée au cœur d'une carotte).

Chaque zone sédimentaire remplie est replacée dans le dispositif et sa double paroi est reliée à un cryostat pour une régulation en température.

7.1.2 Formation d'hydrates de méthane

La formation d'hydrates de méthane nécessite une température basse et une forte pression. Les zones sédimentaires maintenues à une température fixe par les cryostats sont donc mises sous pression de méthane.

La mise en pression du système se fait très lentement et de façon homogène afin de ne pas créer de mouvement de fluide au sein des carottes (une montée en pression rapide et seulement à certains endroits du dispositif engendrerait des gradients de pression dans le milieu poreux, d'où un écoulement de l'eau contenue en son sein et une modification du système). La formation d'hydrates de méthane sédimentaire doit être la plus homogène possible. Le volume de méthane libre pour la formation des hydrates étant relativement faible, une deuxième mise en pression peut éventuellement avoir lieu après quelques heures afin de rester dans la zone de stabilité des hydrates de méthane.

Le système est ensuite mis au repos pendant 24 h afin de permettre la formation complète des hydrates de méthane.

La formation est une réaction exothermique et consommatrice de gaz (figure 7.1). Le suivi de cette étape de formation est effectué grâce aux mesures de pression et de température à différents endroits du système. Lorsque la pression du système se stabilise, on peut en conclure que la formation est terminée.

- Formation secondaire

Le taux de conversion d'hydrates de méthane formés peut croître si la force motrice de formation est diminuée (en réduisant la pression vers la pression d'équilibre pour la température du système ou en augmentant la température vers la température d'équilibre pour la pression du système). Ce phénomène que nous qualifierons de « formation secondaire » peut s'expliquer de deux façons différentes.

Premièrement, la saturation en méthane de l'eau à l'équilibre diminue avec la décroissance de la pression ou l'augmentation de la température. En cas de dépressurisation ou de réchauffage, l'eau devient subitement sursaturée en méthane, relâchant par dégazage du méthane qui peut participer à la formation d'hydrates. De plus, une diminution de pression ou une augmentation de température peut engendrer un écoulement de méthane dans l'eau, facilitant la formation d'hydrates et l'augmentation du taux de formation.

Deuxièmement, pendant la formation d'hydrates, une partie de l'eau peut ne plus être au contact de la phase gazeuse, l'hydrate se formant à l'interface gaz/liquide, des poches isolées

d'eau contenant du méthane dissous peuvent se créer. Quand la pression diminue ou la température augmente, ces poches deviennent sur-pressurisées, relâchent donc du méthane par dégazage qui peut fissurer l'hydrate, augmentant la surface de réaction entre la phase liquide et la phase gaz et ainsi faciliter une formation secondaire d'hydrates de méthane.

La présence de ce phénomène introduit ainsi dans le protocole de formation des hydrates des paliers à différentes pressions assez proches de la pression d'équilibre afin d'optimiser le taux de formation des hydrates de méthane sédimentaires.

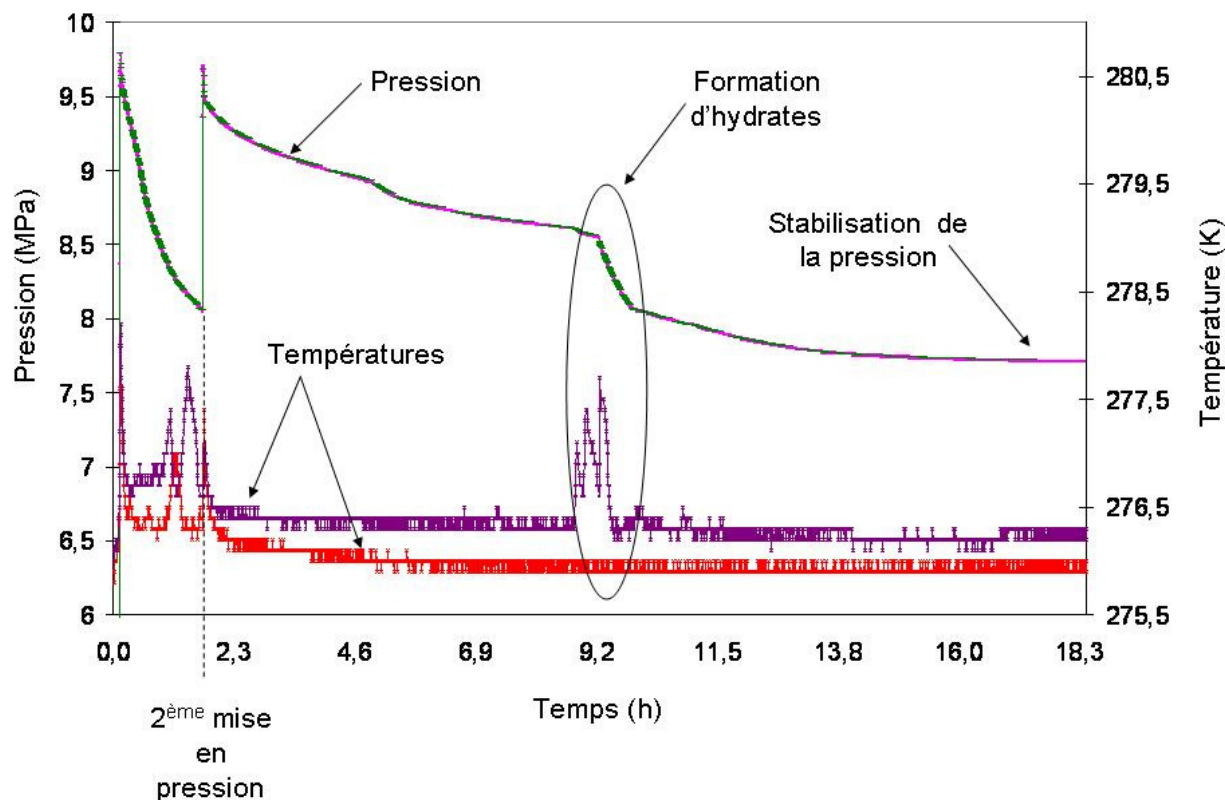


Figure 7.1 – Courbes de pression et de température pendant la formation d'hydrates

7.1.3 Dissociation d'hydrates

Avant de passer à l'étape de dissociation des hydrates de méthane formés, le système est dépressurisé très lentement jusqu'à une pression légèrement supérieure à la pression d'équilibre pour la température fixée par les cryostats (cette dépressurisation, responsable d'une légère diminution en température du système, est très lente afin de ne pas atteindre une température en dessous de 0°C et de ne pas former de glace). Une mise au repos de quelques minutes est nécessaire ensuite afin de permettre au sédiment partiellement saturé en hydrates de méthane de revenir à sa température de consigne. A cet instant là, toutes les lignes

d'interconnexions entre les zones sédimentaires (lignes pointillées sur la figure partie), hormis celles entre deux zones successives, sont fermées afin d'isoler le système.

Dans le dispositif expérimental présenté ci-dessus, les deux principales méthodes de dissociation d'hydrates sont envisageables.

7.1.3.1 Dissociation par réchauffage

La première consiste en une augmentation de la température de la paroi externe. La consigne de l'électrovanne est égale à la pression du système à l'équilibre. A un instant t donné, la consigne en température des cryostats est augmentée. La température externe des zones sédimentaires augmente donc, l'énergie fournie au système par ce biais permet la dissociation des hydrates de méthane. La montée en pression du système est caractéristique de la dissociation des hydrates, l'électrovanne régule et maintient la pression du système à la température initiale.

Cependant, de nombreuses limites techniques apparaissent et permettent de justifier l'abandon de cette méthode de dissociation. La principale est le manque de contrôle au moment du réchauffage du fluide dans les doubles parois. En effet, utilisant quatre types différents de cryostat, la montée en température jusqu'à la nouvelle consigne n'est pas exactement la même pour chaque zone, contredisant la volonté d'un réchauffage équivalent et homogène sur toute la carotte sédimentaire. De plus, des hétérogénéités apparaissent également à l'échelle d'une carotte: le fluide venant du cryostat entre dans la double paroi par le bas et ressort par le haut; ainsi, au moment du réchauffage, le bas de la carotte se réchauffe plus rapidement que le haut. Ces limites nous ont amenés à utiliser uniquement la méthode de dissociation par dépressurisation afin de dissocier les hydrates de méthane.

7.1.3.2 Dissociation par dépressurisation

Ici, la diminution en pression est l'élément "déclencheur" de la dissociation des hydrates. A partir de la carotte sédimentaire partiellement saturée en hydrates à l'état d'équilibre, une dépressurisation rapide est effectuée à un instant t donné à l'extrémité gauche du dispositif, au niveau du capteur de pression 6 (figure 6.2).

L'opérateur choisi de façon arbitraire une pression de dissociation et descend donc la pression à cet endroit du système jusqu'à cette valeur en évacuant le méthane par la ligne d'évacuation. La consigne de l'électrovanne est fixée de façon à être très légèrement supérieure à cette pression de dissociation (quelques bars). Le système est ensuite isolé (la ligne d'évacuation est fermée) et le suivi de la dissociation et de sa cinétique est mis en place.

7.2 Paramètres opératoires

L'intérêt du dispositif expérimental développé dans cette étude est de permettre une certaine flexibilité dans les expériences et de pouvoir faire varier différents paramètres afin d'observer leur rôle et influence sur la dissociation et sa cinétique.

7.2.1 Perméabilité absolue du sédiment

Dans la partie précédente, cinq types de sédiment distincts ont été présentés avec lesquels des expériences seront menées. L'utilisation de ces différents types de matrice sédimentaire permet une évolution du milieu dans lequel les hydrates vont se former et se dissocier: celle-ci permettra d'observer l'impact de la perméabilité absolue du sédiment sur la cinétique de dissociation. Un ordre de grandeur de la perméabilité absolue K_0 de chacun des sédiments est donné dans le tableau 7.1 (les résultats de plusieurs méthodes de calcul sont donnés).

7.2.2 Conductivité thermique

Facteur clé de la dissociation des hydrates, la conductivité thermique sera évolutive dans le dispositif expérimental à travers le choix du sédiment utilisé. En effet, dans les sédiments choisis, deux catégories apparaissent: une catégorie de sédiment principalement composé de quartz, une de verre (silice). La conductivité thermique de ces deux matériaux est différente d'un ordre de grandeur (le quartz est à peu près dix fois plus conducteur que le verre). Ainsi, les résultats expérimentaux permettront de discuter de l'influence de cette grandeur sur ce phénomène.

7.2.3 Saturation en eau

Au cours de l'étape de préparation du sédiment et de son mouillage, un mélange de sédiment et de glace pilée est effectué. La quantité de glace introduite dans la matrice sédimentaire peut être modifiée entre deux expériences. La pesée du sédiment et de la glace mélangés est effectuée à l'aide d'une balance de précision $\pm 0,01$ g. Une étude paramétrique sur cette grandeur sera également menée afin de mettre en évidence son rôle sur la dissociation des hydrates.

Type de sédiment	Loi de Kozeny-Carman (Kozeny, 1927)	Modèle des tubes capillaires (Bonney, 2005)	Corrélation (Bear, 1972)
Microbilles de verre (400/800)	0	0	2,22E-10
Sable russe	4,33E-11	7,19E-10	3,85E-11
Silice sableuse	2,39E-11	4,44E-10	2,46E-11
Microbilles de verre (40/70)	4,06E-12	8,61E-11	4,99E-12
Microbilles de verre (1/50)	4,51E-13	9,56E-12	5,54E-13

Tableau 7.1 – Perméabilités absolues K_0 des sédiments utilisés (m^2)

7.2.4 Conditions de dissociation

La méthode de dissociation des hydrates de méthane choisie pour cette étude, par dépressurisation, nécessite de fixer deux paramètres.

7.2.4.1 Température de la paroi externe des carottes

Les zones sédimentaires, reliées à des cryostats, ont une température de paroi externe fixée par l'opérateur. Celle-ci est donc variable entre deux expériences.

L'intérêt de ce dispositif est d'observer si, pour une force motrice équivalente en pression, la température initiale du système peut influencer sur la dissociation, tout simplement de savoir si la cinétique de dissociation ne dépend que du ΔP appliqué au système ou non. Ainsi, une température de paroi externe variant entre 1 et 3°C sera appliquée au cours des expériences.

7.2.4.2 Pression de dissociation

Cette grandeur est intimement liée à la force motrice du phénomène de dissociation; en effet, la force motrice est égale à la différence entre la pression d'équilibre, avant la dépressurisation, et la pression de dissociation. En faisant varier cette pression, une étude paramétrique peut être très rapidement effectuée sur cette force motrice et son degré d'implication dans le phénomène de dissociation.

Un phénomène, non moins négligeable, sera également étudié ainsi, la formation de glace au cours de la dissociation. En effet, en fixant une pression de dissociation inférieure ou égale à

2,55 MPa, la température au cœur du sédiment (dans les zones où les hydrates se dissocient) descendra en dessous de 0°C (d'après la courbe d'équilibre des hydrates de méthane, la pression d'équilibre à 0°C est de 2,55 MPa). De cette façon, une comparaison sera effectuée afin de voir si la glace inhibe ou accélère la cinétique de dissociation des hydrates de méthane sédimentaires.

8 Résultats expérimentaux

Cette partie regroupe tous les résultats expérimentaux obtenus à l'aide du dispositif expérimental présenté précédemment. Elle se décompose en trois sous parties distinctes.

Tout d'abord, les expériences de réglage des paramètres et les conclusions qui en découlent pour la suite sont présentées. Ce réglage correspond soit à une optimisation de certaines grandeurs (afin d'obtenir des résultats exploitables et précis) soit à un traitement des données à la suite des expériences pour une lisibilité et une exploitation accrues des résultats.

Une expérience "type" de formation d'hydrates de méthane a été présentée dans la partie précédente. Les mesures principales de cette formation (exothermie et consommation de méthane) seront étudiées pour chacune des matrices sédimentaires puis comparés entre eux.

Enfin, les résultats des expériences de dissociation, cœur de l'étude expérimentale, seront présentés. Un recueil des différentes expériences menées est établi et une étude paramétrique ciblera les facteurs clés de la dissociation des hydrates de méthane sédimentaires.

8.1 Réglage des paramètres

8.1.1 Quantité d'eau dans le sédiment

L'étape de préparation du sédiment se constitue, nous l'avons vu, d'une étape de mouillage. La quantité d'eau mélangée à ce sédiment est variable. Cependant, une fourchette optimale apparaît à la lecture des premiers résultats expérimentaux. La figure 8.1 présente le taux de conversion expérimental d'eau en hydrates de méthane pendant l'étape de formation en fonction du pourcentage massique d'eau introduite (taux obtenu par bilan massique après un cycle de formation/dissociation d'hydrates sédimentaires). Un compromis entre un maximum d'hydrates formés et un maximum d'eau transformé est nécessaire aux expériences de dissociation. Une fourchette de la quantité d'eau mélangée apparaît donc au regard de ces résultats : une masse d'eau inférieure ou égale à 14 % de la masse totale du système réactionnel (sédiment + eau), correspondant à une saturation en eau initiale S_w^{init} inférieure ou égale à 0,7. Cette condition permet de maintenir théoriquement pour les expériences suivantes un taux de conversion de l'eau en hydrates égal ou supérieur à 50 %. Pour l'étude expérimentale de la dissociation des hydrates sédimentaires (Cf. 8.3), uniquement les résultats

des expériences dont le taux de conversion est compris entre 67 et 74 % sont présentés et utilisés.

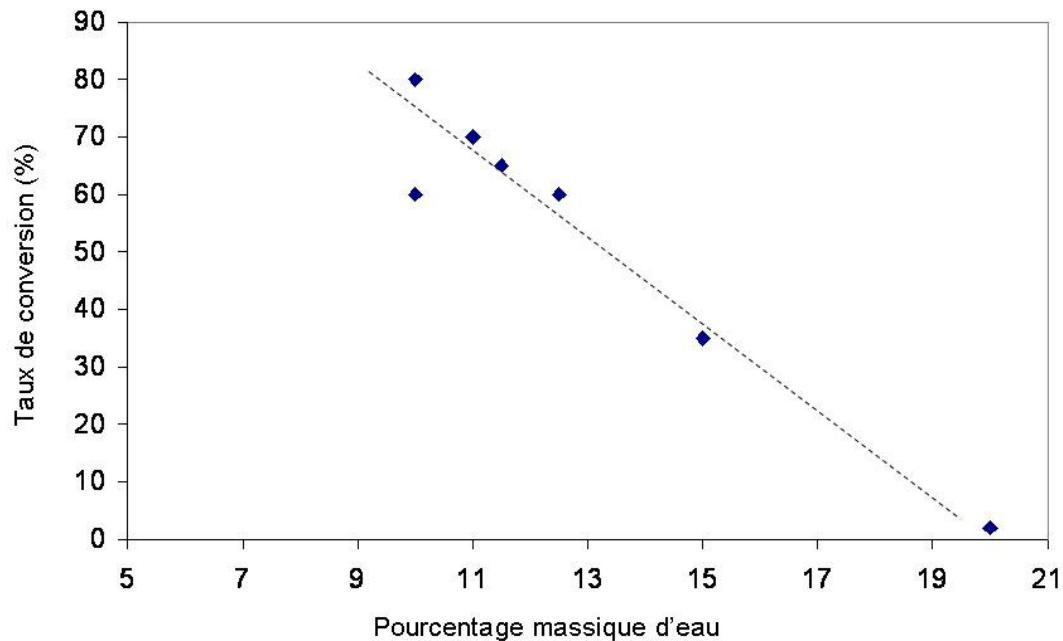


Figure 8.1 – Taux de conversion expérimental de l'eau en hydrates

8.1.2 Température des cryostats

Les zones sédimentaires, équipées d'une double paroi, sont maintenues en température à l'aide de cryostats. Des pertes thermiques existent et sont la cause de la différence de température entre la consigne du cryostat et la température au sein de la matrice sédimentaire.

Ces pertes ont principalement lieu au niveau des tuyaux de raccord entre le cryostat et la double paroi. Des expériences "test" ont permis de quantifier ces pertes thermiques et d'abaisser les consignes en température des cryostats en conséquence.

Ainsi, les consignes en température sont inférieures de 0,5°C aux températures choisies pour les doubles parois.

8.1.3 Renouvellement de la matrice sédimentaire

Au cours d'une expérience, des gradients de pression se créent dans le milieu poreux et engendrent des déplacements de fluide (eau et gaz). Ces écoulements ont pour effet de rendre hétérogène la distribution en eau au sein du sédiment et également d'éliminer une certaine quantité d'eau de la matrice sédimentaire (pour d'éventuelles expériences futures avec la même matrice sédimentaire). On peut donc légitimement se demander si plusieurs expériences peuvent être menées à la suite avec la même matrice sédimentaire (sans nouveau

mouillage) et dans l'affirmatif combien et quelles sont les conséquences pour les conditions initiales.

Des expériences préliminaires, menées pour chaque type de sédiment, ont permis de quantifier l'impact de ces gradients de pression sur la composition de la matrice sédimentaire avant la phase de formation. Des cycles de trois expériences successives sans renouvellement de la matrice sédimentaire sont effectués. Une diminution de la quantité d'eau présente dans le sédiment est considérée par rapport à la valeur initiale pour les expériences sans renouvellement (diminution différente pour chaque type de sédiment).

8.1.4 Traitement des données expérimentales

Le dispositif expérimental est composé de zones sédimentaires, lieu de formation des hydrates de méthane, et de zones dites « mortes » (liens entre les zones sédimentaires) dans lesquelles on trouve du méthane libre. Au cours de la phase de dissociation des hydrates, ce méthane libre s'écoule jusqu'au ballast et est donc pris en compte dans la quantité de méthane dissocié, ce qui fausse l'exactitude des résultats expérimentaux. Un traitement des données expérimentales (cf. Annexe B) est indispensable afin de corriger ces erreurs et de ne considérer que les phénomènes liés à la dissociation des hydrates de méthane.

8.2 Formation des hydrates sédimentaires

Bien que le phénomène de formation des hydrates de méthane au sein d'une matrice sédimentaire ne soit pas le sujet de l'étude, cette étape doit être en partie comprise et maîtrisée afin d'obtenir un sédiment partiellement saturé en hydrates de méthane.

La formation d'hydrates est un phénomène exothermique (hausse de la température sous forme de pics) et consommateur de méthane (baisse de la pression dans le système). Une courbe « type » de formation a été présentée dans la partie précédente mettant en évidence ces caractéristiques générales de la formation d'hydrates.

Cependant, chaque type de sédiment utilisé au cours de l'étude admet un comportement spécifique (temps de formation, intensités des pics et des chutes de pression).

- Temps de formation des hydrates

Le phénomène de formation d'hydrates peut se décomposer en deux étapes que sont la nucléation et la croissance. Selon les caractéristiques de la matrice sédimentaire, ces deux étapes ont des durées variables. Le temps de formation correspond au temps au bout duquel la

pression du système se stabilise : à ce moment là, la formation des hydrates est considérée comme terminée.

Expérimentalement, la cinétique de formation apparaît clairement plus rapide pour les sédiments fins voire très fins (silice, microbilles de verre type 2 et 3). Plus la taille des grains composant la matrice diminue, plus la cinétique de formation des hydrates est rapide (figure 8.2). Une explication plausible serait de considérer que la conductivité thermique joue le rôle de vecteur clé au cours de cette étape. En effet, la conductivité d'un empilement de grains fins étant plus grande que celle d'un empilement de grains plus grossiers (la conductivité du solide est supérieure à celle de l'eau et du méthane et la surface de contact grains/grains est supérieure), on peut imaginer que ce phénomène explique en partie ces résultats.

Cependant, pour une taille de grains quasi identique (sable et silice), le temps de formation des hydrates est nettement supérieur pour le sable, bien que la conductivité du sable soit dix fois supérieure à celle de la silice.

La conductivité thermique n'apparaît donc pas clairement comme un paramètre clé voire accélérateur de la formation d'hydrates de méthane sédimentaires.

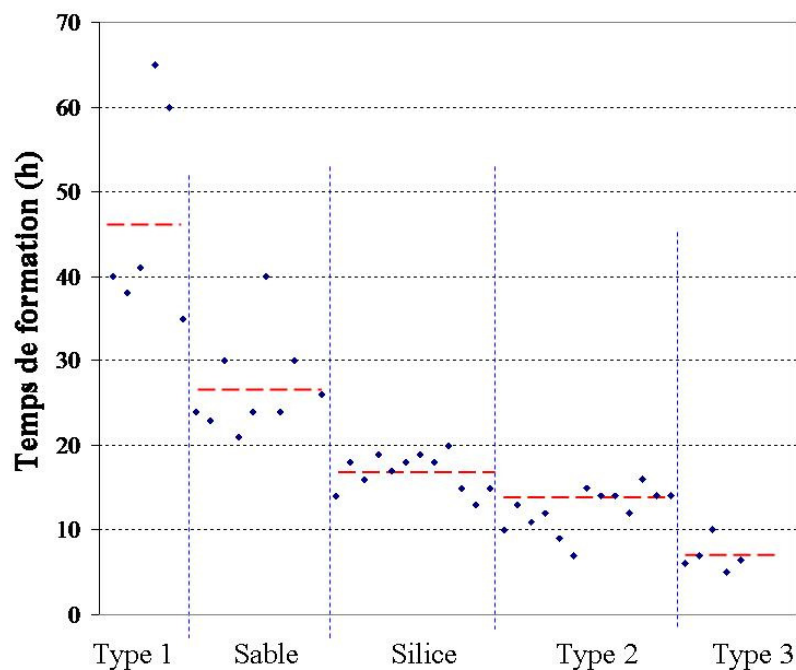


Figure 8.2 – Temps de formation des hydrates de méthane selon la matrice sédimentaire (h)
(--- valeur moyenne)

- Exothermie

Les pics de température sont une des deux principales caractéristiques de la formation d'hydrates. Cette réaction étant exothermique, des montées en température ont lieu au sein du

sédiment au moment de la formation d'une structure d'hydrate (la température revenant ensuite à sa valeur de consigne). Ces pics peuvent être plus ou moins violents selon le sédiment utilisé.

Les courbes expérimentales obtenues (évolution de la température à plusieurs endroits du système) sont bien distinctes selon la matrice sédimentaire constituant les carottes.

En lien avec la cinétique de formation, des pics de température conséquents sont observables pour les systèmes composés de sédiments fins et très fins. Ainsi, pour la silice et les microbilles de verre de type 2 et 3, des pics de température (de plusieurs Kelvins) apparaissent sur les courbes expérimentales (avec une fréquence élevée).

A contrario, concernant le sable russe et les grosses microbilles de verre, ces pics de température, peu présents, ne dépassent pas le Kelvin (figure 8.3). Pour le sable, ce résultat peut s'expliquer par la conductivité thermique élevée du solide et donc du système expérimental qui permet à celui-ci de se maintenir de façon constante à la température de consigne (température fixée par l'utilisateur aux parois) et de limiter ces pics de température.

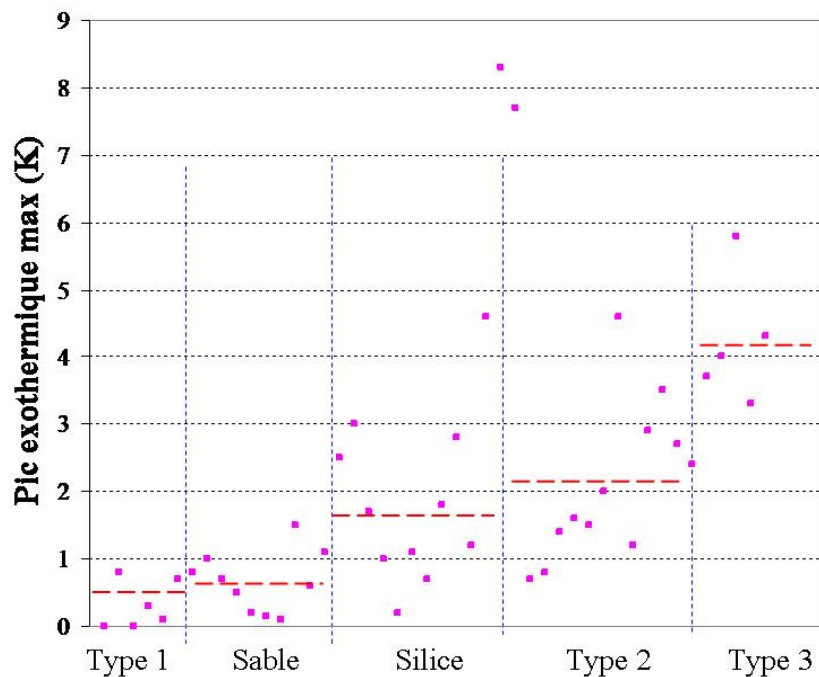


Figure 8.3 – Intensité du pic exothermique maximum par rapport à la température de consigne selon la matrice sédimentaire (K)
(--- valeur moyenne)

- Chutes de pression

La diminution de pression dans le système représente la seconde grandeur caractéristique de la formation d'hydrate. On peut parler de chute pour certains systèmes expérimentaux lorsque cette diminution est brutale.

En lien direct avec la cinétique de formation et les pics exothermiques au sein du système, ces chutes de pression sont présentes et non négligeables pour des systèmes ayant une cinétique élevée ; le suivi de la pression au cœur de matrices sédimentaires telles que la silice ou les fines microbilles de verre met en évidence des chutes brutales de pression (figure 8.4). En croisant l'évolution de la température et de la pression, les deux stigmates apparaissent clairement comme simultanés (un pic exothermique marqué est toujours accompagné d'une chute brutale de pression) et ciblent précisément les instants de formation des structures d'hydrates.

Pour une cinétique de formation plus lente, ces baisses de pression s'apparentent davantage à une diminution lente et régulière.

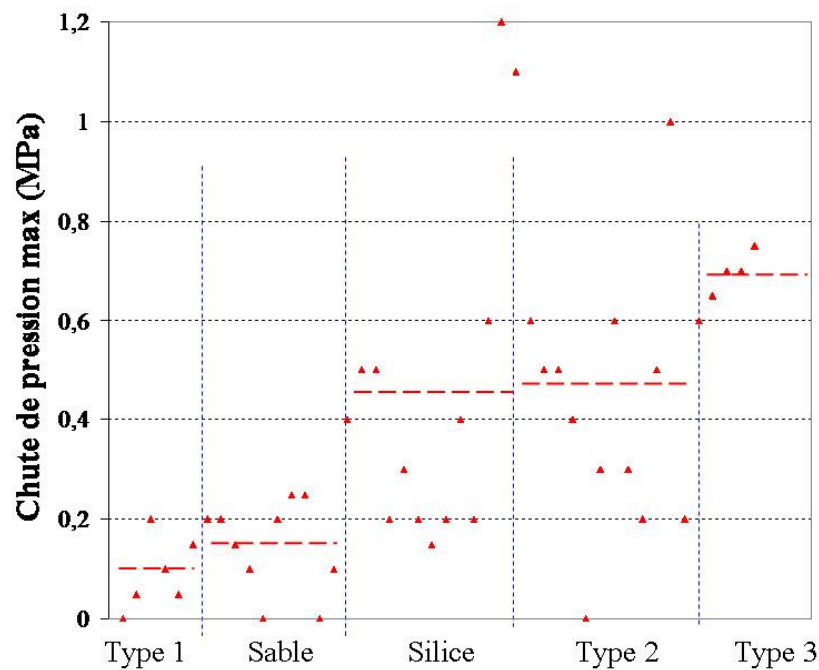


Figure 8.4 – Intensité de la chute de pression maximum selon la matrice sédimentaire (MPa)
(--- valeur moyenne)

8.3 Dissociation des hydrates de méthane sédimentaires

Ce paragraphe, "cœur" de l'étude expérimentale, traite de la dissociation des hydrates, de sa cinétique et des paramètres l'influant. Les différentes expériences menées sont définies et une expérience "type" est expliquée et étudiée précisément. Ensuite, une étude paramétrique est effectuée afin d'approfondir les connaissances sur la cinétique de dissociation.

8.3.1 Recueil et expérience "type"

La liste des expériences effectuées est donnée dans le tableau 8.1; chaque expérience est définie par cinq paramètres: le sédiment utilisé, la saturation en eau initiale S_w^{init} (fraction volumique d'eau dans l'espace poreux à l'instant initial), la température des parois T_p (K), la pression de dissociation P_d (MPa) et ΔP_{Moteur} (MPa), égal à la différence entre la pression d'équilibre (pour la température de parois fixée) et la pression de dissociation; le temps de dissociation (min) et le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (min) sont également donnés.

A défaut d'annotation contraire dans le tableau 8.1, les cinq zones sédimentaires du dispositif expérimental sont utilisées et sont partiellement saturées en hydrates de méthane et la pression de dissociation est telle que l'eau reste à l'état liquide pour les expériences menées.

Conditions opératoires	N° manip	Saturation en eau S_w^{init}	Température parois T_p (K)	Pression de dissociation P_d (MPa)	ΔP_{Moteur} (MPa)	Temps de dissociation (min)	$t_{1/2}$ (min)
Sable	1	0,4	275	2,5	0,8	141	8*
	2	0,4	274	2,5	0,5	62	12,2*/***
	3	0,35	272	2	0,5	95	14,7*
	4	0,5	276	2,6	1	10	1,7*
	5	0,45	275	2,6	0,7	25	5*/***
	6	0,7	276	2,9	0,7	52,5	4,7*
	7	0,65	276	3,05	0,55	53	10,3*
	8	0,6	276	3,2	0,4	174	24*
	9	0,55	276	3,38	0,2	386	26,5*
	10	0,5	275	2,87	0,43	102	12*
	11	0,65	276	3,2	0,4	410	23,9
	12	0,6	276	3,2	0,4	114	7,8
	13	0,55	276	3,2	0,4	176	11,4
	14	0,5	276	3,2	0,4	595	19,1
	15	0,6	276	3,05	0,55	110	13,3
	16	0,55	276	3,2	0,4	157	18,5
	17	0,5	276	2,9	0,7	112	10,3
	18	0,6	276	2,75	0,85	66	7,4
	19	0,55	276	3,3	0,3	88	15,5
	20	0,5	276	3,4	0,2	253	27,5

	21	0,6	276	2,5	1,1	51	6,4
	22	0,55	276	3,3	0,3	142	18
	23	0,5	276	3,4	0,2	114	19,2
Silice	24	0,6	276	3,2	0,4	147	32
	25	0,55	276	3,2	0,4	224	33,2
	26	0,7	276	2,9	0,7	158	23,4
	27	0,65	276	3,05	0,55	282	33,4
	28	0,6	276	3,05	0,55	137	20,7
	29	0,55	276	2,9	0,7	107	15,5
	30	0,5	276	3,05	0,55	130	22,3
	31	0,45	276	2,9	0,7	178	17,2
	32	0,4	276	3,2	0,4	190	25,2
	33	0,4	276	3,05	0,55	92	14
	34	0,35	276	2,9	0,7	69	15
	35	0,3	276	3,2	0,4	170	27,1
	36	0,6	276	3,38	0,2	894	165,4
	37	0,55	276	2,75	0,85	78	1,9
	38	0,5	276	3,2	0,4	295	51,7
	39	0,5	276	3,3	0,3	216	42,9
	40	0,45	276	2,65	0,95	84	9,5
	41	0,4	276	2,9	0,7	63	15,3
Microbilles (type 2)	42	0,6	276	3,05	0,55	135	19,8
	43	0,575	276	3,05	0,55	129	20,7
	44	0,55	276	3,2	0,4	141	27,1
	45	0,5	276	3,05	0,55	96	15,6
	46	0,475	276	3,2	0,4	95	23
	47	0,45	276	2,9	0,7	59	12,6
	48	0,7	276	3,05	0,55	126	24,1
	49	0,675	276	3,2	0,4	211	38,1
	50	0,65	276	2,9	0,7	167	17
	51	0,4	276	2,9	0,7	52	10,7
	52	0,375	276	3,2	0,4	105	21
	53	0,35	276	3,05	0,55	59	14,2
	54	0,6	276	2,75	0,85	112	12,5
	55	0,575	276	2,65	0,95	67	10,9
	56	0,55	276	3,3	0,3	331	49,1
	57	0,7	276	2,9	0,7	79	16,7
	58	0,675	276	2,55	1,05	70	10,25
Microbilles (type 1)	59	0,6	276	3,05	0,55	101	8**
	60	0,55	276	3,05	0,55	76	8,8**
	61	0,5	276	3,05	0,55	54	7,3**
	62	0,5	276	3,05	0,55	66	7,8**
	63	0,5	276	3,2	0,4	85	10,5
	64	0,6	276	3,05	0,55	93	11,4
	65	0,55	276	3,2	0,4	112	17,2
	66	0,5	276	3,05	0,55	200	13,7

	67	0,45	276	3,3	0,3	272	40
	68	0,4	276	3,2	0,4	156	20,5
	69	0,35	276	2,75	0,85	102	10
Microbilles (type 3)	70	0,6	276	3,05	0,55	103	23
	71	0,575	276	3,05	0,55	135	22,4
	72	0,7	276	3,05	0,55	142	29,15
	73	0,675	276	2,9	0,7	93	22,5
	74	0,65	276	3,2	0,4	179	44,5
	75	0,625	276	2,8	0,8	71	18
	76	0,6	276	3,05	0,55	106	24,7
	77	0,5	276	3,05	0,55	172	15,1
	78	0,475	276	3,2	0,4	97	21,5
	79	0,45	276	2,9	0,7	51	11,5
	80	0,425	276	2,75	0,85	35	9
	81	0,6	276	3,05	0,55	90	21,3
	82	0,575	276	3,2	0,4	144	28,5
	83	0,55	276	2,9	0,7	62	15,8
	84	0,525	276	2,5	1,1	37	9,6***
* sédiment uniquement dans les zones V_{20} et V_{60} ** $t_{1/2}$ faible dû à la formation partielle d'hydrates *** formation de glace							

Tableau 8.1 – Liste des expériences de dissociation des hydrates sédimentaires

Le protocole expérimental de dissociation des hydrates a été défini dans le chapitre 7. Une expérience "type" de dissociation est définie à l'aide de la figure 8.5 (relevé des différentes mesures expérimentales).

La figure 8.5 représente l'expérience n°81 définie dans le tableau 8.1. Au cours des dix premières minutes, le système est laissé libre: la valeur de la pression est légèrement au-dessus de la pression d'équilibre (3,8 MPa), la température dans le sédiment est maintenue à 276 K. A l'instant $t = 10$ min, une dépressurisation est appliquée au système (P_6 est diminuée jusqu'à la pression de dissociation $P_d = 3,05$ MPa). La dissociation des hydrates commence alors, la température au cœur du sédiment (T_5) diminue (la réaction de dissociation étant endothermique). Le méthane gazeux libéré suite à la dissociation des hydrates pénètre dans le ballast et la pression du ballast (P_7) augmente donc. La pression aux différents endroits du système ($P_5 \rightarrow P_1$) diminue de façon plus ou moins rapide, de même que la température qui, à différents endroits de la carotte sédimentaire (T_3 , T_2 et T_1), diminue ou augmente selon que la dissociation des hydrates est achevée ou non. En effet, lorsque la dissociation est terminée, la température revient à sa valeur de consigne T_p . Ainsi, selon les conditions opératoires (saturation en eau S_h , pression de dissociation P_d , température des parois T_p , sédiment utilisé),

l'évolution des pressions et des températures va évoluer (la diminution des pressions sera plus ou moins rapide et simultanée ou non, de même pour la baisse et la remontée des températures au cours du temps et de l'état d'avancement de la dissociation).

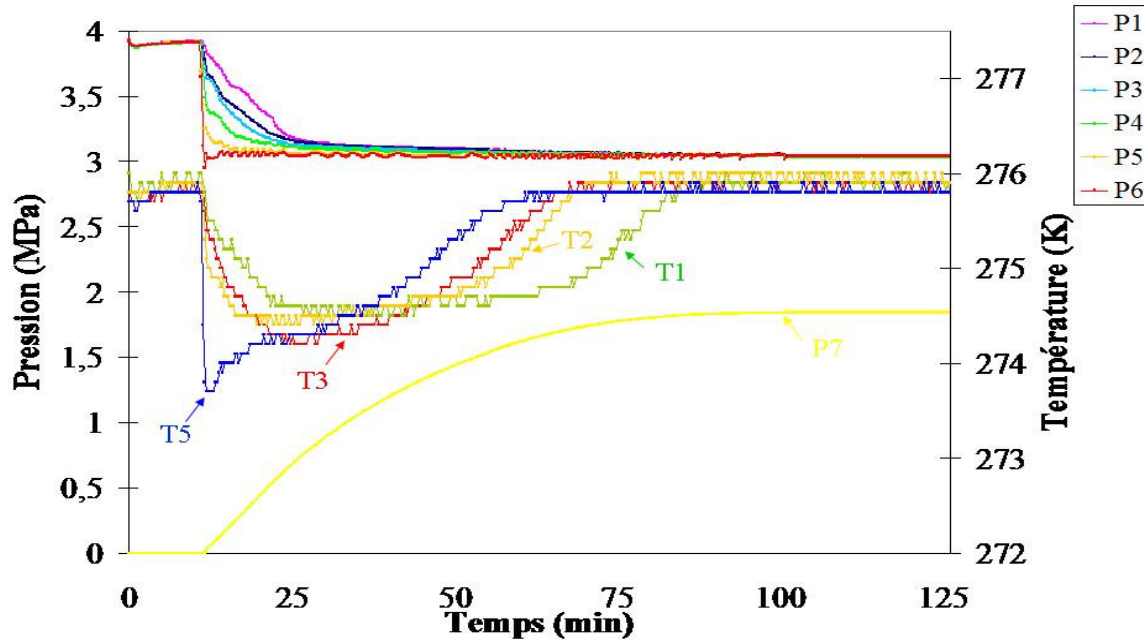


Figure 8.5 – Expérience de dissociation des hydrates
(expérience n° 81, microbilles type 1, $S_w^{init} = 0,6$, $P_d = 3,05$ MPa, $T_p = 276$ K)

En ce qui concerne l'expérience présentée sur la figure 8.5, et pour comparer avec les données du tableau 8.1, la dissociation des hydrates est terminée à $t = 100$ min: la température dans tout le sédiment est à nouveau égale à la température des parois T_p , la pression du système est partout égale à la pression de dissociation P_d et la pression dans le ballast $P7$ n'évolue plus. Bien que nous allons y revenir plus précisément dans l'étude paramétrique, quelques remarques peuvent être faites à la lumière de ces résultats. Au moment de la dépressurisation, uniquement la pression à l'extrémité gauche de la carotte sédimentaire ($P6$) est égale à la pression fixée par l'opérateur ($= P_d$); des gradients de pression apparaissent au cœur du sédiment, deux phénomènes contradictoires entrent en jeu: l'écoulement diphasique dans le milieu poreux (qui a tendance à faire diminuer la pression) et la dissociation des hydrates de méthane (qui libère du méthane gazeux et fait augmenter la pression dans le système). Liés à ces gradients de pression, des gradients de température apparaissent dans le sédiment: la température diminue en premier dans les zones où les hydrates se dissocient, *i.e.* dans la partie gauche du dispositif expérimental ($T5$, $T3$, $T2$). En conséquence, la dissociation des hydrates s'achèvent plus rapidement à ces endroits et la température remonte plus tôt à la valeur de

consigne ($= T_p$). Dans cette expérience, la dissociation apparaît clairement comme un phénomène gouverné (totalement ou en partie) par des transferts de masse.

Le suivi de la pression $P7$ au cours du temps nous permet donc d'effectuer une étude paramétrique sur la cinétique de dissociation des hydrates de méthane sédimentaires. Très souvent, nous parlerons de l'état d'avancement de la réaction (noté χ): on le définit à l'instant t comme le rapport de la pression $P7$ à cet instant sur la pression finale $P7_f$ dans le ballast (il variera donc entre 0 et 1).

8.3.2 Etude paramétrique

L'objectif de cette étude est triple : mettre en lumière les paramètres clés de la dissociation des hydrates sédimentaires, distinguer des régimes de dissociation distincts selon le sédiment utilisé et conclure quant à l'impact de la formation de glace au cours du phénomène de dissociation des hydrates de méthane sédimentaires. Pour chaque paramètre potentiellement influant sur la cinétique de dissociation, nous nous intéresserons au résultat pour les cinq types de sédiment utilisés.

8.3.2.1 La force motrice, ΔP Moteur

Pour les expériences menées dans notre étude, la dissociation des hydrates est une dissociation par dépressurisation (plus facilement applicable, Cf. 7.1.3.2). La dépressurisation appliquée par l'opérateur (et donc la pression de dissociation choisie) joue ainsi sur le phénomène de dissociation et sur sa cinétique. On s'intéresse donc à l'influence de la grandeur ΔP Moteur (nommée également ΔP_m) sur la cinétique. La figure 8.6 présente l'évolution de l'avancement χ au cours du temps pour différentes forces motrices et pour les cinq types de sédiments. Afin de ne s'intéresser qu'à l'influence de la force motrice sur χ , ces résultats sont obtenus pour des conditions opératoires identiques (même saturation en eau et température des parois).

Quelle que soit la matrice sédimentaire, et comme on pouvait l'attendre, la force motrice ΔP_m appliquée à la carotte sédimentaire influe nettement sur la cinétique de dissociation: l'augmentation de ΔP_m conduit à une accélération de la réaction de dissociation et à une augmentation de la cinétique. Les courbes de cinétique obtenues admettent toutes des profils "semi paraboliques". Ce type de profil traduit une réaction plus rapide et une libération plus importante de méthane gazeux au cours de la première partie de la réaction. La dissociation des hydrates de méthane n'est ni régulière ni linéaire. L'augmentation du paramètre ΔP_m a comme conséquence d'amplifier ce profil semi parabolique: la pente de dissociation des

hydrates s'accroît et la diminution de la cinétique est plus brutale. La masse réactionnelle est ainsi plus importante dans les premiers instants et la force motrice ΔP_m influe directement sur cette masse. On peut remarquer que dans le cas d'une matrice sédimentaire composée de microbilles de type 1 (figure 8.6 (c)) la cinétique de dissociation suit ce comportement bien que le paramètre ΔP_m soit faible.

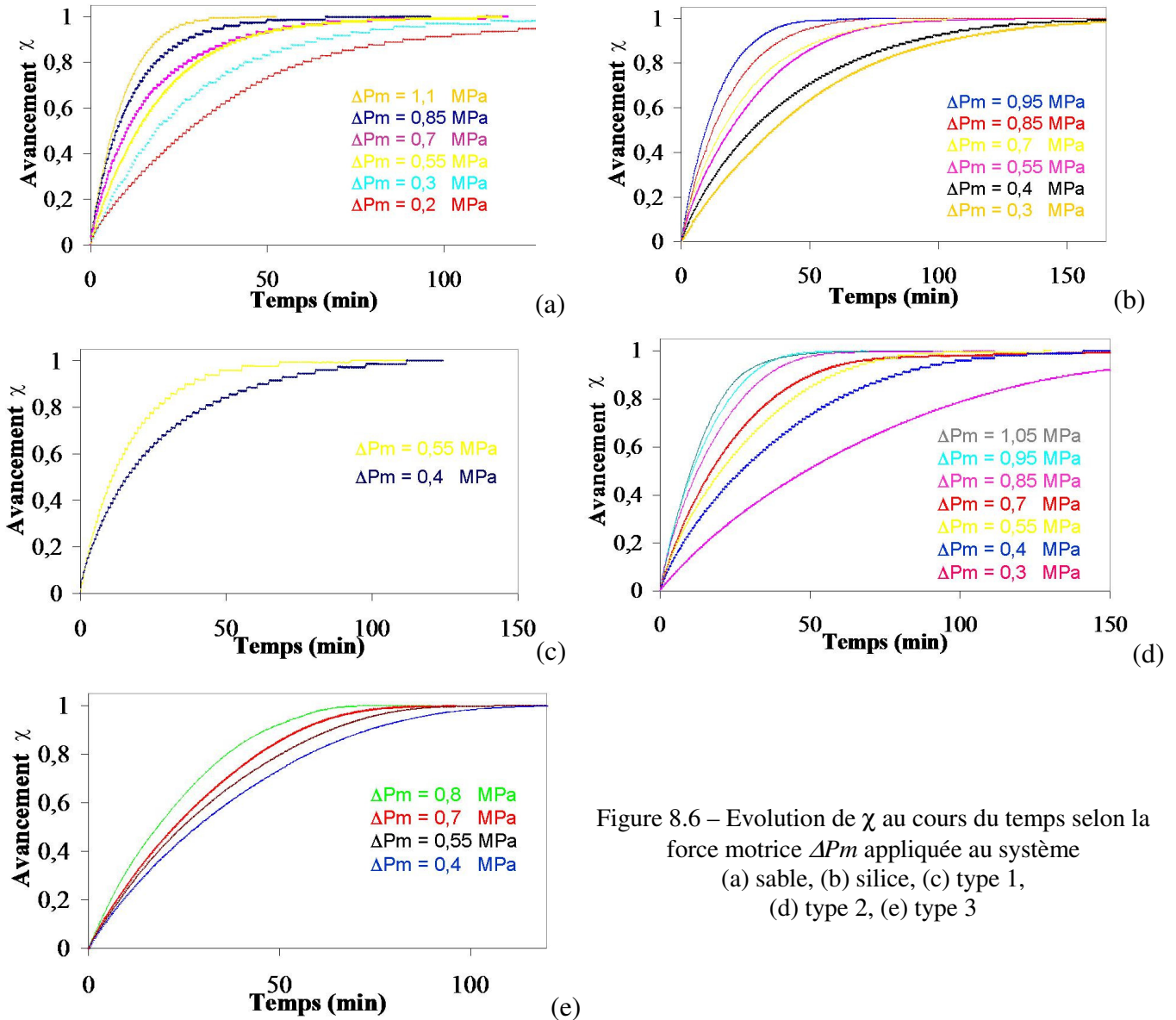


Figure 8.6 – Evolution de χ au cours du temps selon la force motrice ΔP_m appliquée au système
(a) sable, (b) silice, (c) type 1,
(d) type 2, (e) type 3

Il est intéressant de noter que la courbe de cinétique tend à se linéariser lorsque la matrice sédimentaire est composée de grains plus fins. La cinétique pour un système réactionnel composé des microbilles de type 3 (figure 8.6 (e)) admet deux caractéristiques propres: le profil semi parabolique est beaucoup moins amplifié et l'avancement χ est beaucoup moins sensible à la force motrice ΔP_m que les autres systèmes réactionnels.

8.3.2.2 Influence de la température des parois (et température initiale)

La température des parois T_p est une donnée fixée par l'opérateur (*via* le réglage des cryostats). Nous avons pu observer précédemment que les transferts de chaleur jouaient un rôle prépondérant dans la dissociation des hydrates de méthane. En lien avec cette observation, on peut se demander si la température T_p joue un rôle de premier ordre sur la cinétique de dissociation. L'évolution de l'avancement χ au cours du temps selon la température T_p est donnée sur la figure 8.7 (les deux courbes sont obtenues pour des carottes en sable avec une saturation en eau initiale S_w^{init} et une force motrice ΔPm égales). La cinétique de dissociation des hydrates est équivalente pour les deux dispositifs expérimentaux.

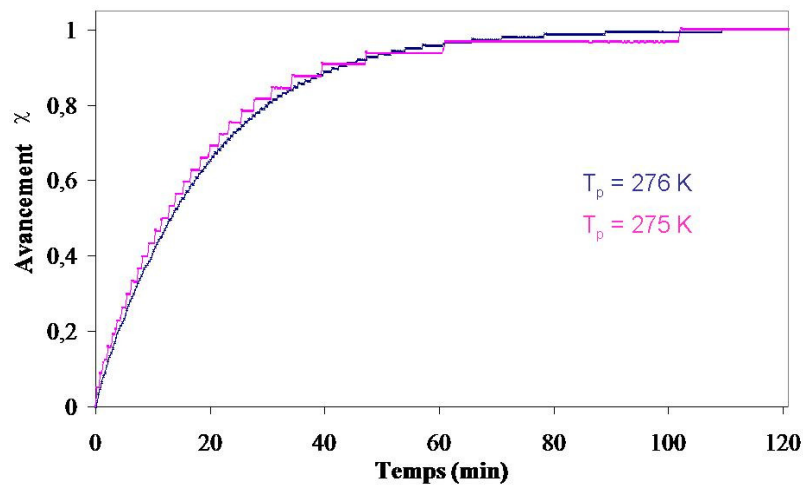


Figure 8.7 – Avancement χ selon la température des parois T_p
($\Delta Pm = 0,5\text{ MPa}$, $S_w^{init} = 0,55$, sable)

Cette indépendance paraît logique du fait de la conservation de la force motrice et de la saturation en eau pour les deux expériences. Que la température initiale du système soit égale à 276 K ou à 275 K, aucun paramètre ne régissant les transferts de masse ou de chaleur ne subit de modification (notable selon la température), par conséquent les hydrates se dissocient à la même vitesse dans les deux situations. En effet, les paramètres tels que la conductivité thermique, la perméabilité et la viscosité varient très peu avec la température. Tout paramètre n'intervenant ni dans la définition du terme de cinétique de dissociation γ ni dans l'écriture des transferts de masse et de chaleur au cœur du système n'influe sur la cinétique de dissociation des hydrates sédimentaires.

8.3.2.3 Rôle de la conductivité thermique

Comme noté dans la partie 4, les transferts de chaleur (de la paroi vers le cœur de la carotte sédimentaire) gouvernent en partie la dissociation de cette carotte. Ce transfert,

principalement par conduction, a lieu dès la dépressurisation appliquée au système jusqu'au moment où le sédiment revient à sa température initiale. Il se met en place depuis l'extérieur de la carotte jusqu'à l'intérieur et est donc en grande partie responsable du profil semi parabolique des courbes de cinétique observé dans le paragraphe 8.3.2.1 (figure 8.6). En effet, de par la géométrie cylindrique, la surface recevant ce flux de chaleur est plus importante sur les bords extérieurs de la carotte et donc dans les premiers instants de la dissociation (le transfert de chaleur étant en premier lieu un transfert radial de l'extérieur vers le cœur de la carotte), d'où une cinétique plus rapide au commencement de la réaction.

De plus, la conduction de chaleur s'effectue grâce au système réactionnel principalement composé d'une matrice sédimentaire poreuse. Tout naturellement, l'étude de l'influence de la conductivité thermique sur la cinétique peut être intéressante. La figure 8.8 présente ainsi les courbes de cinétique pour deux systèmes ayant des matrices poreuses distinctes: une composée de sable et une de silice. Le sable et la silice sont choisis en raison de leur taille de grains quasi similaires. De cette façon, uniquement la conductivité thermique de la matrice sédimentaire varie, on observe donc directement son impact sur la cinétique.

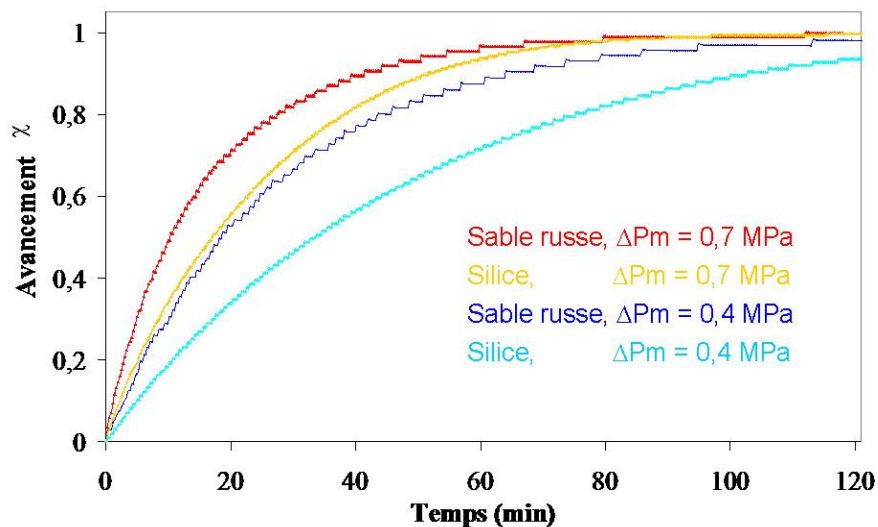


Figure 8.8 – Influence de la conductivité thermique sur la cinétique de dissociation ($S_w^{init} = 0,5$)

Quelle que soit la force motrice appliquée à la carotte sédimentaire, l'avancement χ de la réaction (la récupération du méthane gazeux dans le ballast) augmente plus rapidement pour une matrice poreuse en sable que pour une en silice (figure 8.8). La conductivité thermique du quartz (principal composé du sable) étant approximativement dix fois supérieure à celle de la silice (Cf. tableau 6.6), le transfert de chaleur par conduction apparaît donc bien comme un élément clé de la dissociation des hydrates sédimentaires. Cette conductivité thermique

supérieure permet à la carotte de "recevoir" plus rapidement ce flux de chaleur et donc de dissocier plus rapidement les hydrates sédimentaires. Pour des sédiments tels que le sable et la silice, la dissociation est un phénomène gouvernée et limitée par le transfert de chaleur.

8.3.2.4 Transfert limitant: transfert radial ou longitudinal ?

Nous venons de voir que l'augmentation de la conductivité thermique de la matrice sédimentaire conduit directement à une cinétique plus rapide et que le transfert de chaleur (pour le cas du sable et de la silice) était limitant. Le transfert de chaleur principal dans la carotte est un transfert radial par conduction. Ainsi, dire que ce transfert est limitant revient à faire l'hypothèse que quelle que soit la longueur de la carotte sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane, la cinétique de dissociation est équivalente à partir du moment où sa composition reste identique, ce que nous pouvons observer sur la figure 8.9 pour le cas du sable.

Cette figure présente l'état d'avancement χ du système au cours du temps pour deux carottes de longueur différentes. Dans un premier temps, uniquement les zones sédimentaires V_{20} et V_{60} sont utilisées pour la formation et la dissociation des hydrates de méthane (équivalent à une carotte de 80 cm de longueur). Ensuite, la même expérience est menée (avec des conditions opératoires similaires) avec toutes les zones sédimentaires (carotte équivalente de 250 cm de longueur). Les résultats expérimentaux obtenus montrent clairement que la cinétique de dissociation du système est indépendante de la longueur de la carotte sédimentaire.

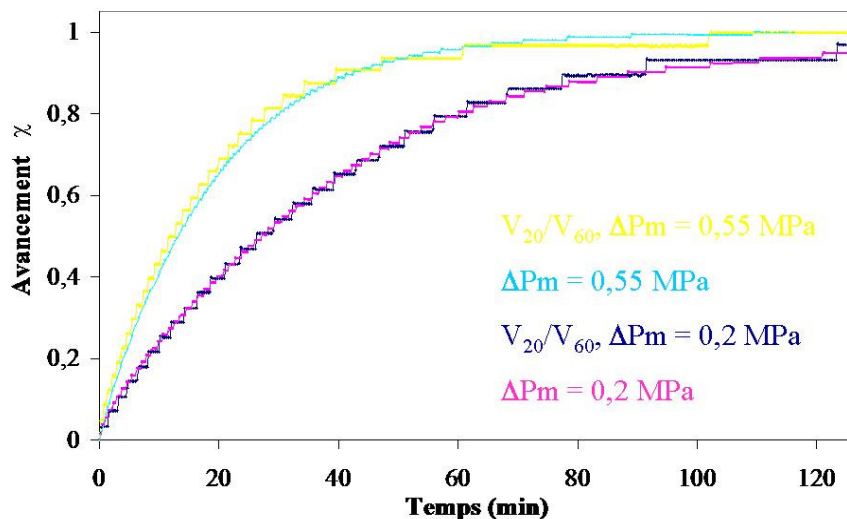


Figure 8.9 – Avancement χ au cours du temps pour différentes longueurs de carottes sédimentaires (sable, $S_w^{init} = 0,55$)

Les hydrates de méthane se dissocient à la même vitesse dans les deux cas. La force motrice ΔP_m appliquée au système ne joue aucun rôle dans ce phénomène et ne modifie pas cette indépendance (figure 8.9).

Aucun transfert longitudinal (de chaleur ou de masse) n'intervient (de façon notable) au cours de cette dissociation et n'est limitant dans le cas d'une matrice sédimentaire en sable, uniquement le transfert de chaleur radial par conduction doit être pris en compte.

Cette conclusion s'applique également au cas des matrices sédimentaires en silice et en microbilles de verre de type 1. En effet, ces matrices ont des perméabilités absolues K_0 très proches ou supérieures à la perméabilité absolue du sable (Cf. tableau 7.1). Ainsi, un transfert massique (radial ou longitudinal à travers l'écoulement diphasique dans le milieu poreux) n'ayant pas d'impact significatif pour le cas du sable, il ne peut en avoir pour ces matrices sédimentaires.

8.3.2.5 Gradients de pression: mythe ou réalité ?

Au cours du phénomène de dissociation de la carotte sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane, un écoulement diphasique d'une phase gaz (méthane) et d'une phase liquide (eau et méthane dissous) se crée au sein de la matrice poreuse et peut pour certains types de sédiment influencer sur la cinétique de dissociation. Dans ce cas précis, des gradients de pression non négligeables existent dans la matrice poreuse et peuvent théoriquement être observés. Une première approche de l'existence et de l'importance de ces transferts massiques passe par un suivi des pressions à différents endroits du système afin de noter la présence (ou l'absence de tels gradients de pression).

Les figures ci-dessous (figures 8.10, 8.11 et 8.12) présentent l'évolution de la pression en différents points du système ainsi que les éventuels gradients de pression (notés δP) au cours de la dissociation des hydrates sédimentaires. Chacune des courbes donnent l'évolution de la pression P_6 (qui chute au moment de la dépressurisation jusqu'à la pression de dissociation P_d ; la diminution brutale de P_6 indique le début de la dissociation des hydrates), de la pression P_1 (pression à l'extrémité droite du système, Cf. figure 6.2), des différences de pression $\delta P_1 = P_6 - P_1$ et $\delta P_2 = P_4 - P_2$ au cœur du système. Par souci de clarté et pour pouvoir comparer les résultats, chaque relevé de pression est présenté pour un laps de temps de 125 min (entre la dépressurisation et la fin du relevé sur les figures suivantes).

Pour les matrices sédimentaires tels que le sable, la silice et les microbilles de verre (type 1), aucun transfert de masse n'apparaît influant voire limitant la dissociation des hydrates sédimentaires (Cf. paragraphe précédent). Au cœur de ces matrices poreuses et pendant toute

la réaction de dissociation, la pression peut être à juste titre considérée comme uniforme (figure 8.10).

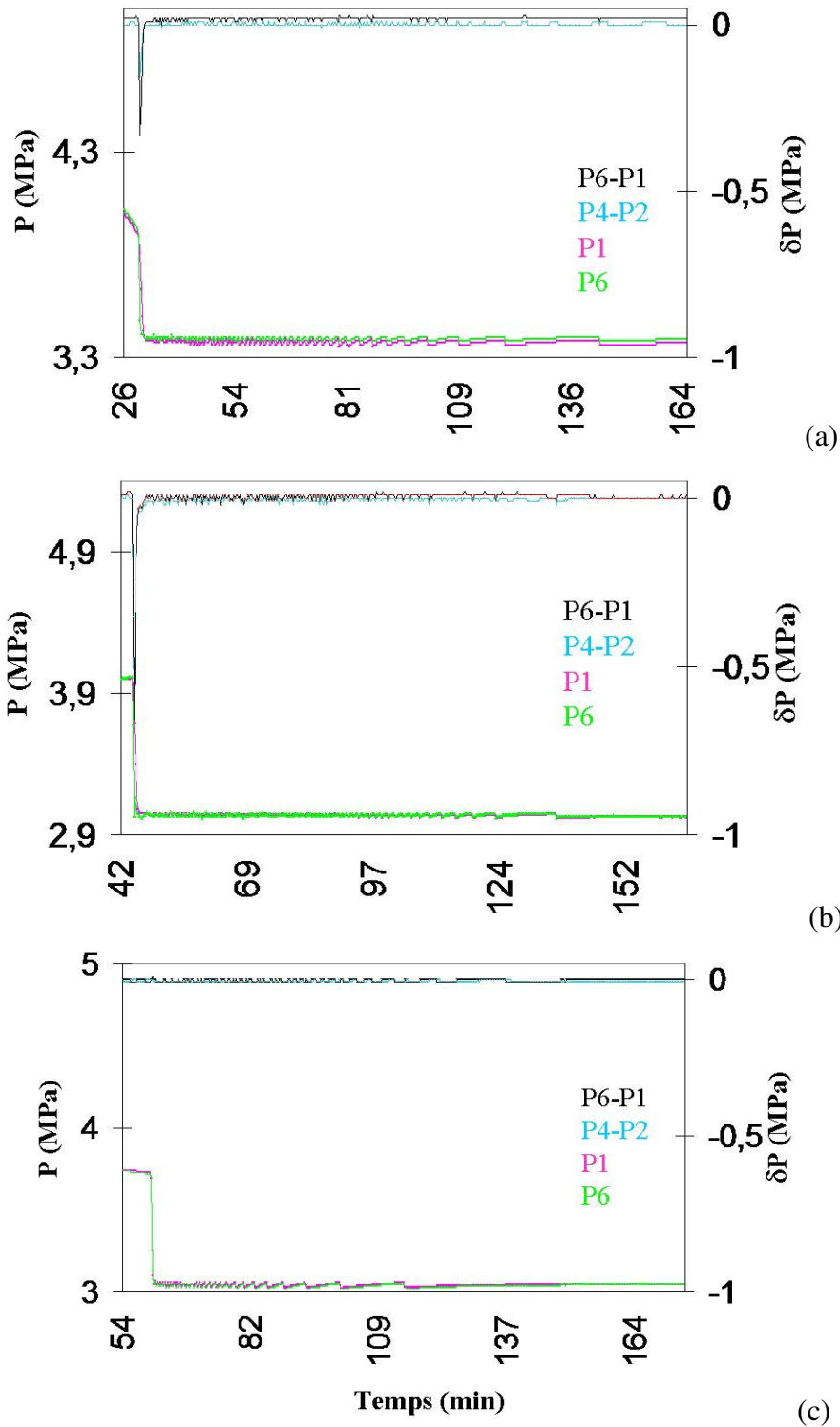


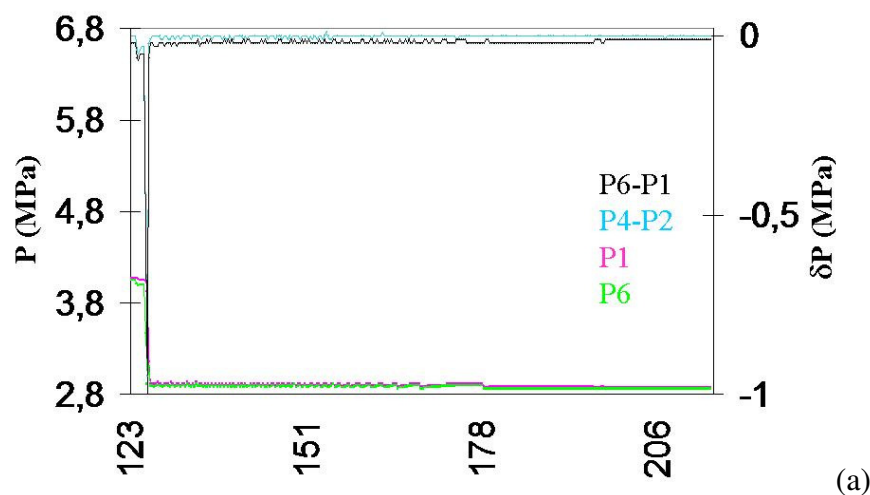
Figure 8.10 – Evolution de la pression dans le système au cours de la dissociation pour différents types de sédiment
 (a) sable, $\Delta P_m = 0,2$ MPa, $S_w^{init} = 0,5$ / (b) silice, $\Delta P_m = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,4$
 (c) microbilles de verre type 1, $\Delta P_m = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,5$

Au moment de la dépressurisation de la pression P_6 , la pression P_1 diminue quasi-instantanément jusqu'à la pression de dissociation P_d et ce quelle que soit la saturation initiale en eau S_w^{init} du sédiment et la force motrice ΔP_m appliquée au système; la pression dans la matrice est partout la même et les différences de pression δP_1 et δP_2 sont nulles (les pics non nuls au moment de la dépressurisation sont liés à l'écoulement dans le milieu poreux du méthane libre et non à la dissociation des hydrates).

Il serait erroné de croire que des transferts de masse ne peuvent exister au sein du milieu poreux. Ici et pour ces matrices sédimentaires, ces transferts ne sont pas mesurables expérimentalement, n'influent pas sur la dissociation des hydrates sédimentaires et sont donc négligeables.

Les résultats du modèle numérique développé (parties 3 et 4) ont mis en évidence la présence de gradients de pression ainsi que leur rôle perturbateur sur la cinétique de dissociation pour des sédiments dont la perméabilité absolue K_0 était égale ou inférieure à 5.10^{-12} m^2 . Les microbilles de verre de type 2 et 3 entrent bien dans cette catégorie, il nous reste cependant à voir si les mêmes effets sont mesurables expérimentalement sur ces sédiments.

L'évolution de la pression au sein de la carotte sédimentaire (en microbilles de type 2) au cours de la dissociation des hydrates semble suivre le même comportement que celui observé ci-dessus: la pression P_1 à l'extrémité droite du dispositif décroît avec la pression P_6 au moment de la dépressurisation, la pression reste uniforme dans toute la carotte sédimentaire (figure 8.11 (a)).



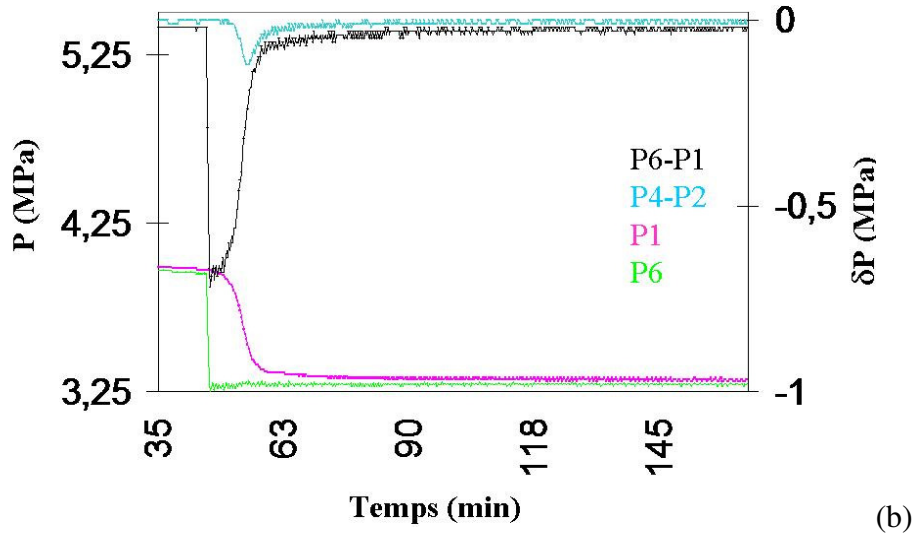


Figure 8.11 – Evolution de la pression dans le système au cours de la dissociation (microbilles type 2)

(a) $\Delta P_m = 0,7$ MPa, $S_w^{init} = 0,35$ / (b) $\Delta P_m = 0,3$ MPa, $S_w^{init} = 0,55$

Cependant, cette évolution de la pression (caractéristique d'un transfert de masse quasi-inexistant) ne semble pas se répéter pour toutes les expériences menées avec une matrice de microbilles de verre (de type 2). Ainsi, les premiers gradients de pression au cours de la dissociation des hydrates apparaissent lorsque la saturation en eau initiale du sédiment S_w^{init} est supérieure à 0,5 (figure 8.11 (b), l'influence de la saturation S_w^{init} sur la dissociation est étudiée dans le paragraphe suivant). La décroissance de la pression $P1$ suite à la dépressurisation n'est pas immédiate et abrupte. Les différences de pression δP_1 et δP_2 deviennent non nulles et mettent en évidence la naissance d'un écoulement diphasique au sein de la matrice poreuse. La différence de pression $\delta P_1 = P6 - P1$ est très légèrement inférieure à 0 pendant une durée de 40 minutes approximativement suite à la dépressurisation et à la première diminution de la pression $P1$ (qui n'est pas imputable à des effets de la dissociation); ainsi, au cours de cette période, une certaine inhomogénéité de méthane et d'eau apparaît au cœur de la matrice poreuse et crée cet écoulement diphasique de gaz et de liquide.

Dans le cas d'une matrice moins perméable, i.e. en microbilles de verre de type 3, doit-on s'attendre à des gradients de pression encore plus marqués et durables et donc à un écoulement diphasique plus présent ?

Logiquement, et comme les résultats numériques l'avaient fait pressentir, plus la perméabilité absolue K_0 de la matrice sédimentaire dans laquelle les hydrates se forment et se dissocient est faible, plus les gradients de pression prennent de l'ampleur et les transferts de masse influent sur la dissociation.

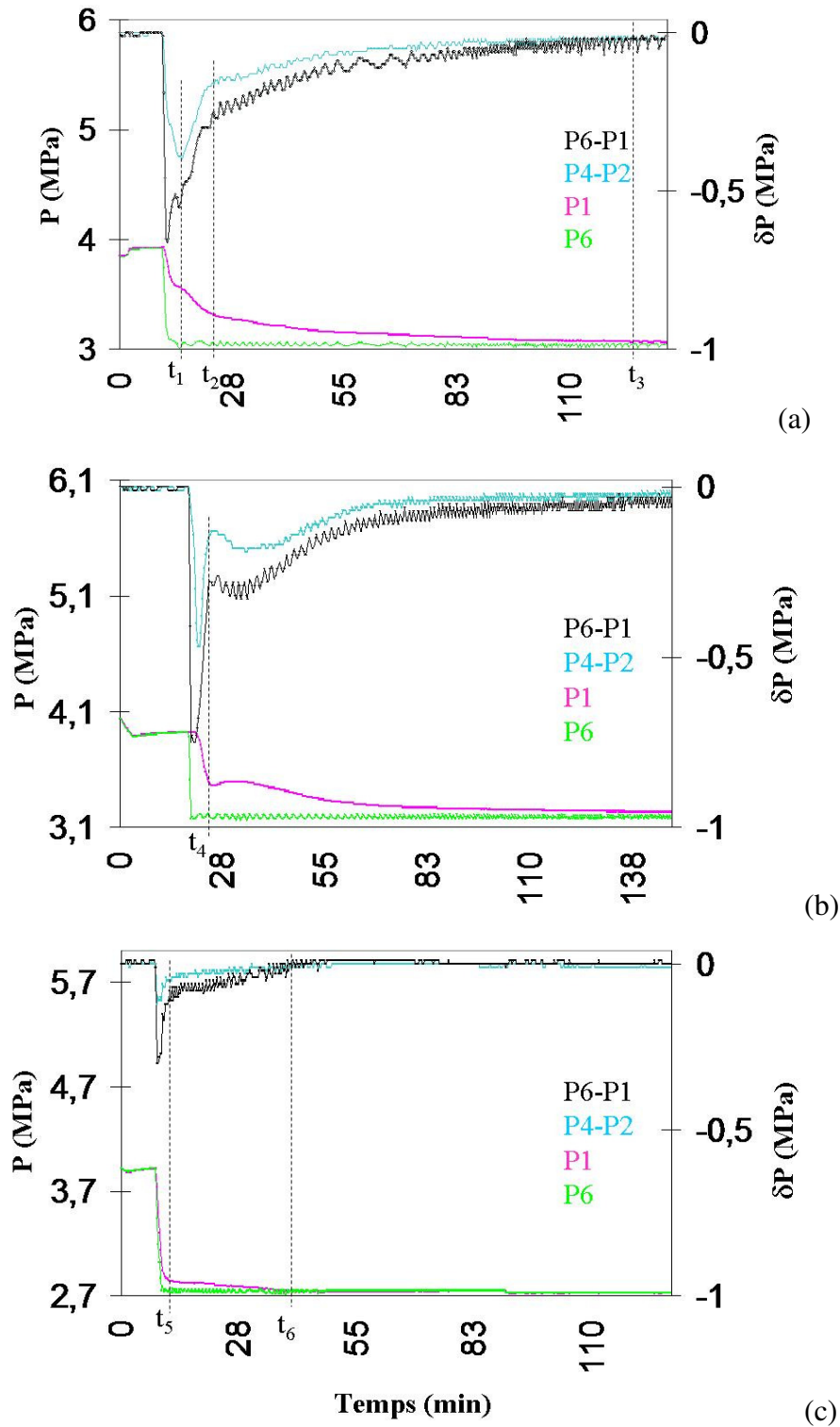


Figure 8.12 – Evolution de la pression dans le système au cours de la dissociation (microbilles type 3)
 (a) $\Delta P_m = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,7$ / (b) $\Delta P_m = 0,4$ MPa, $S_w^{init} = 0,65$
 (c) $\Delta P_m = 0,85$ MPa, $S_w^{init} = 0,425$

Pour une saturation initiale en eau S_w^{init} inférieure à 0,5, des gradients de pression non nuls naissent au cœur du milieu poreux (figure 8.12 (c)). Entre la dépressurisation (chute brutale de

la pression P_6) et l'instant t_5 , l'évolution de la pression PI et celles des différences δP_1 et δP_2 sont dues à l'écoulement (principalement monophasique) du méthane libre dans le milieu poreux saturé en hydrates de méthane. La vitesse de décroissance de la pression PI est caractéristique de la perméabilité du milieu K (combinaison de la perméabilité absolue K_0 du sédiment sans hydrate et d'une perméabilité supplémentaire liée à la présence d'hydrates de méthane, Cf. 4.2.4). Suite à cela, la dissociation des hydrates de méthane engendre la stabilisation de la pression PI au-dessus de la pression de dissociation P_d et en conséquence la naissance de gradients de pression dans le système. En raison de la perméabilité faible du milieu poreux, le méthane libéré par la dissociation ne peut s'échapper et une augmentation locale de la pression est observée à différents endroits du système. Entre les instants t_5 et t_6 , la diminution de la pression PI et l'annulation des gradients δP_1 et δP_2 très lentes caractérisent des transferts de masse au sein du milieu poreux. Au-delà de l'instant t_6 , la pression redevient uniforme dans tout le milieu poreux et la dissociation des hydrates continue (elle s'achève à $t = 50$ min, Cf. tableau 8.1): les transferts de masse, bien que présents au cours de cette dissociation, disparaissent avant la fin cette réaction. Peut-on trouver des cas où les gradients de pression ne s'annulent qu'une fois la dissociation des hydrates terminée ?

A condition d'augmenter la saturation initiale en eau du sédiment S_w^{init} , les gradients de pression peuvent s'accroître et jouer un rôle prédominant au cours de la dissociation des hydrates sédimentaires. En effet, pour des saturations S_w^{init} supérieures à 0,5, cette évolution par palier de la pression PI et des différences δP_1 et δP_2 est de plus en plus nette (figure 8.12 (a)/(b)). Pour l'expérience présentée sur la figure (a), des gradients de pression allant de 0,25 à 0,4 MPa apparaissent dès le début de la dissociation. La pression PI effectue un premier palier à l'instant t_1 (à la pression d'équilibre pour la température des parois choisie) ; la pression PI va à nouveau diminuer modérément jusqu'à l'instant t_2 . Suite à cela, la décroissance de cette pression ralentit très fortement et de nets gradients de pression règnent dans toute la carotte sédimentaire. La libération inhomogène du méthane gazeux et de l'eau liquide (par dissociation des hydrates) dans le milieu poreux font naître cet écoulement. Le gradient de pression δP_1 entre les deux extrémités du dispositif expérimental ne s'annule qu'à la fin de la dissociation.

La libération du méthane au cours de la dissociation engendre une stabilisation temporaire de la pression à certains endroits du système. Ce dégagement de gaz peut même provoquer une remontée en pression au sein de la matrice poreuse (figure 8.12 (b)). Ainsi, après l'instant t_4 , la dissociation des hydrates provoque la remontée de la pression PI jusqu'à la pression

d'équilibre; la différence de pression δP_l est alors égale à la force motrice ΔP_m , la dissociation est "stoppée" à cet endroit de la carotte sédimentaire jusqu'à ce que le gaz puisse s'écouler (par convection) vers l'extrémité gauche du dispositif et donc que la pression diminue afin de déstabiliser les hydrates sédimentaires. La décroissance lente des gradients de pression guide la fin de la dissociation. Dans cette situation, les hydrates sont considérés comme entièrement dissociés une fois que la pression est uniforme dans la carotte sédimentaire. Pour cette carotte sédimentaire avec une telle saturation en hydrates de méthane (liée à la saturation initiale en eau S_w^{init}), la dissociation des hydrates n'est plus uniquement gouvernée mais également limitée par les transferts de masse au sein du milieu poreux (figure 8.12 (b)).

La diminution de la perméabilité absolue du sédiment K_0 et l'augmentation de la saturation initiale en eau S_w^{init} participent nettement à l'apparition de gradients de pression et à la mise en place d'un écoulement diphasique au sein du milieu poreux pendant la réaction de dissociation.

8.3.2.6 *Quid des gradients de température ?*

L'évolution de deux grandeurs macroscopiques (pression et température) est enregistrée et peut donc être tracée. Ces grandeurs sont mesurées à différents endroits du système afin de voir leur évolution (longitudinale) au sein de la carotte sédimentaire. Toutes les sondes T_i ($i \in \{1:5\}$) mesurent la température au centre de la carotte sédimentaire.

Des gradients de pression peuvent se créer au sein de cette carotte au cours de la dissociation des hydrates de méthane sédimentaire (Cf. paragraphe précédent). Comment la température évolue-t-elle au cours de cette réaction ?

Les figures suivantes (8.13, 8.14 et 8.15) présentent l'évolution des pressions P_6 et P_1 (voire P_2) et des températures T_5 , T_3 et T_1 (au début, au milieu et à la fin de la carotte sédimentaire) (Cf. figure 6.2). Ces figures correspondent aux mêmes expériences que les figures du paragraphe précédent (figures 8.10, 8.11 et 8.12).

Pour les matrices sédimentaires de perméabilité absolue K_0 élevée (sable, silice, microbilles de verre de type 1), la pression reste uniforme dans tout le système au cours du temps, la dissociation des hydrates est une réaction gouvernée par les transferts de chaleur (et plus précisément, ici par le transfert de chaleur radial); au moment de la dépressurisation, la température dans la carotte diminue uniformément jusqu'à la température $T_{eq}(P_d)$, la température d'équilibre des hydrates pour la pression de dissociation P_d choisie (figure 8.13).

Le transfert de chaleur radial (entre la paroi à la température T_p et le système à la température $T_{eq}(P_d)$) se met donc en place et engendre cette dissociation des hydrates.

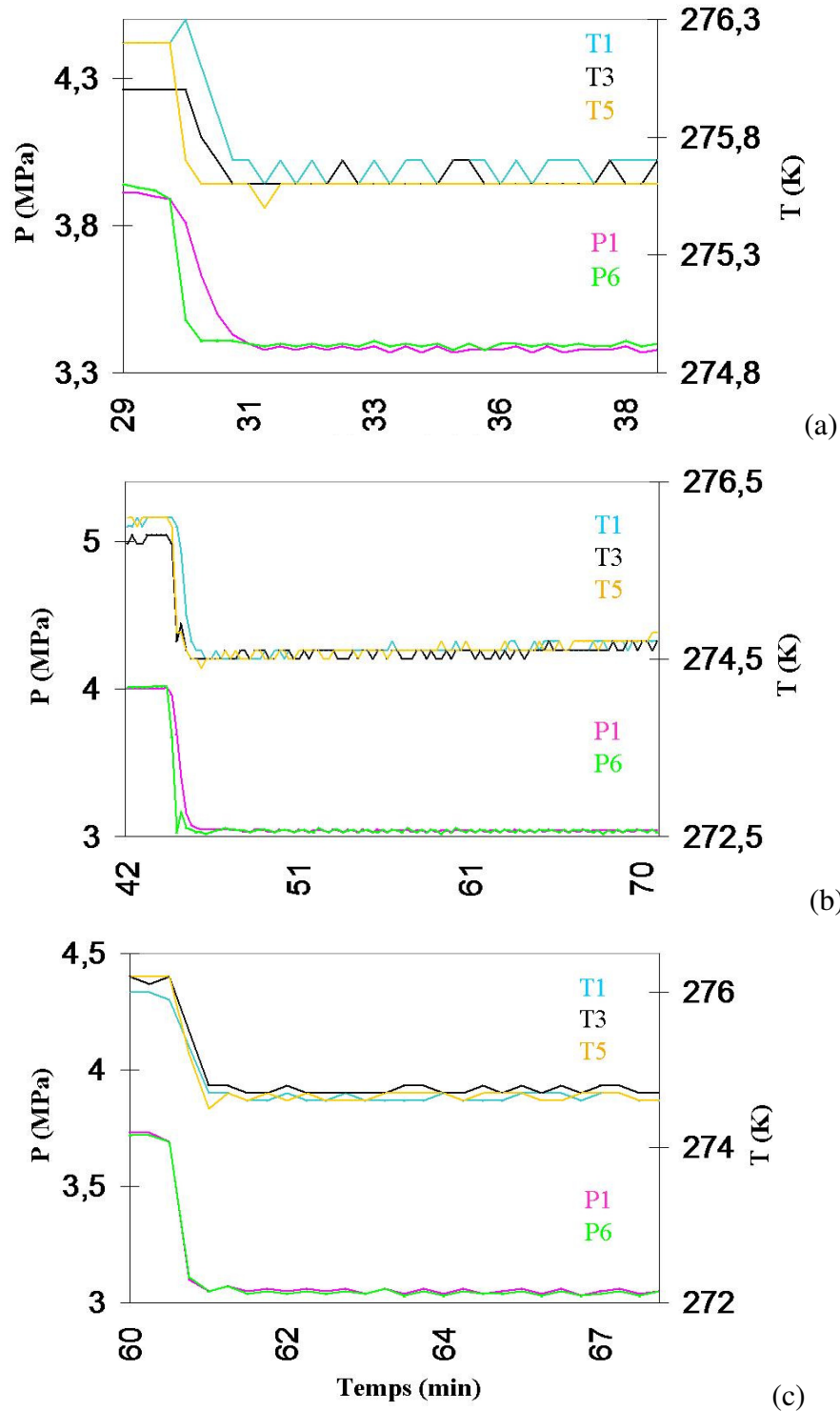


Figure 8.13 – Evolution de la pression et de la température dans le système au cours de la dissociation pour différents types de sédiment

- (a) sable, $\Delta P_m = 0,2$ MPa, $S_w^{init} = 0,5$ / (b) silice, $\Delta P_m = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,4$
 (c) microbilles de verre type 1, $\Delta P_m = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,5$

Pour ces trois types de sédiment, quelle que soit la saturation initiale en eau S_w^{init} et la force motrice ΔP_m appliquée au système, le même comportement est observé pour la température dans le système (aucun gradient longitudinal de température).

Pour une carotte sédimentaire composée de microbilles de verre de type 2, l'évolution de la température aux différents endroits du système peut légèrement changer. Pour une saturation initiale en eau S_w^{init} inférieure à 0,5 (de la même façon que pour la pression), le même comportement que précédemment est observé: suite à la dépressurisation, la température du système diminue uniformément jusqu'à la température $T_{eq}(P_d)$ (figure 8.14 (a)), aucun transfert de chaleur autre que radial ne se crée au sein du milieu poreux.

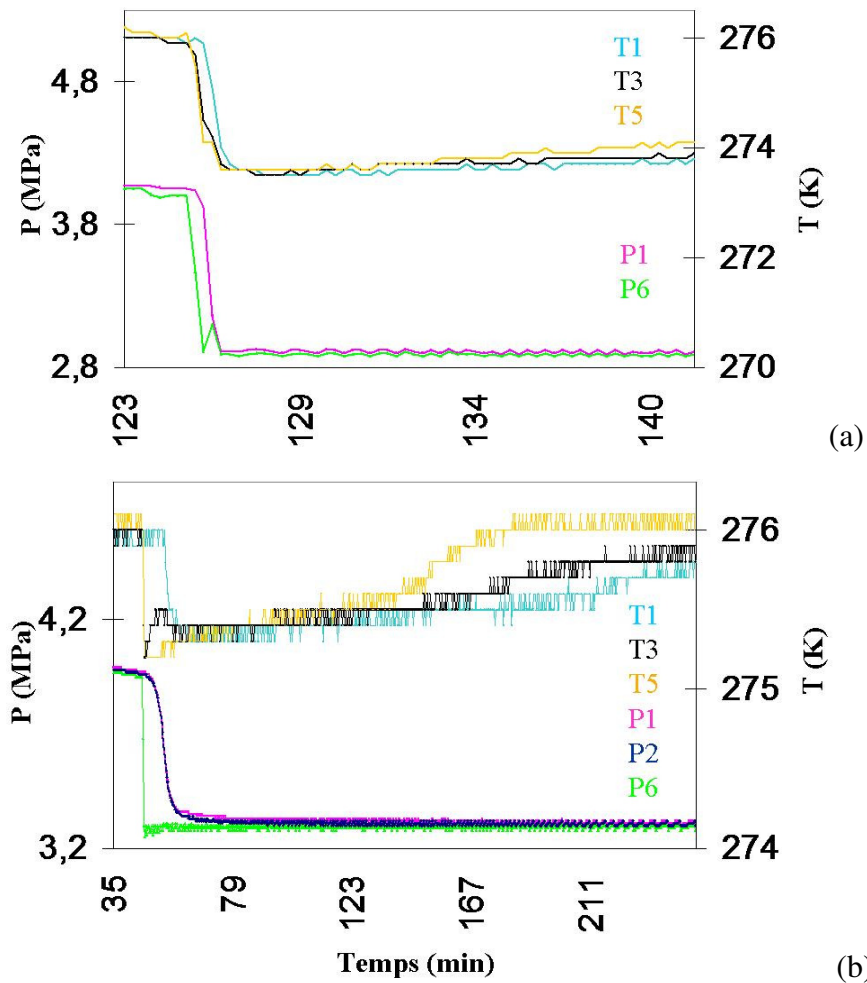


Figure 8.14 – Evolution de la pression et de la température dans le système au cours de la dissociation (microbilles type 2)

(a) $\Delta P_m = 0.7$ MPa, $S_w^{init} = 0.35$ / (b) $\Delta P_m = 0.3$ MPa, $S_w^{init} = 0.55$

En revanche, pour une saturation S_w^{init} supérieure à 0,5, la température dans le système n'évolue plus de façon uniforme (figure 8.14 (b)). La pression dans le milieu poreux n'est plus uniforme, au moment de la dépressurisation, la pression $P1$ ne diminue pas aussi violemment

que P_6 . Par conséquent, la température T_1 ne varie pas dès cet instant là, elle reste constante à sa valeur initiale ($= T_p$) jusqu'au moment où la pression P_2 (pression au niveau de la sonde T_1 , Cf. figure 6.2) du système devient inférieure à la pression d'équilibre des hydrates de méthane pour cette température T_p (la température T_1 est donc fixée par la pression dans le milieu poreux).

Un second point intéressant est le retour à la température de consigne des différentes sondes une fois que la dissociation est achevée. Dans le cas d'une réaction gouvernée uniquement par le transfert thermique radial, et comme les sondes sont toutes placées au centre de la carotte sédimentaire, le retour à la température de consigne est simultané (la dissociation des hydrates s'achève simultanément en tout point du centre de la carotte).

Cependant, pour cette expérience, le retour à la valeur de consigne se fait à des instants distincts (figure 8.14 (b)): en premier, la température T_5 , puis T_3 et enfin T_1 . Cette mesure nous amène à penser que la dissociation des hydrates sédimentaires n'est en aucun cas uniforme sur la longueur de la carotte et que nous n'observons plus une dissociation à cœur rétrécissant : pour $t = 200$ min, il n'y a plus d'hydrates au début de la carotte (la température T_6 est revenue à la valeur de consigne T_p) alors que la dissociation continue à l'autre extrémité de la carotte (la température T_1 est toujours égale à $T_{eq}(P_d)$). De forts gradients de température longitudinaux et radiaux peuvent coexister au cours de la dissociation de la carotte sédimentaire saturée en hydrates de méthane.

Qu'en est-il pour un sédiment de plus faible perméabilité ?

Ce comportement non homogène de la température au cœur du milieu poreux se confirme pour une carotte sédimentaire en microbilles de verre de type 3. La diminution en température n'est pas simultanée de même que la remontée jusqu'à la température de consigne (figure 8.15). Une étude conjointe de la température et de la pression au sein du sédiment permet de comprendre l'évolution du système et la méthode de dissociation des hydrates.

Pour une saturation initiale en eau S_w^{init} inférieure à 0,5, de faibles gradients de température se créent au sein du milieu poreux (figure 8.15 (c)): suite à la dépressurisation, les températures T_5 , T_3 et T_1 ne diminuent pas simultanément jusqu'à la valeur $T_{eq}(P_d)$, la température T_5 diminuant même jusqu'à une valeur inférieure (voire très inférieure pour les figures (a) et (b)). Les gradients de pression présents sont bien liés à la dissociation du fait de températures basses caractérisant une réaction de dissociation en cours d'hydrates. Comme précédemment, l'apparition de ces gradients influe grandement sur les zones de dissociation des hydrates: la dissociation des hydrates situés au début de la carotte s'achève bien plus tôt que celle des

hydrates à l'autre extrémité du dispositif ($T5$, $T3$ puis $T1$ remontent jusqu'à la valeur T_p , figure 8.15 (c)).

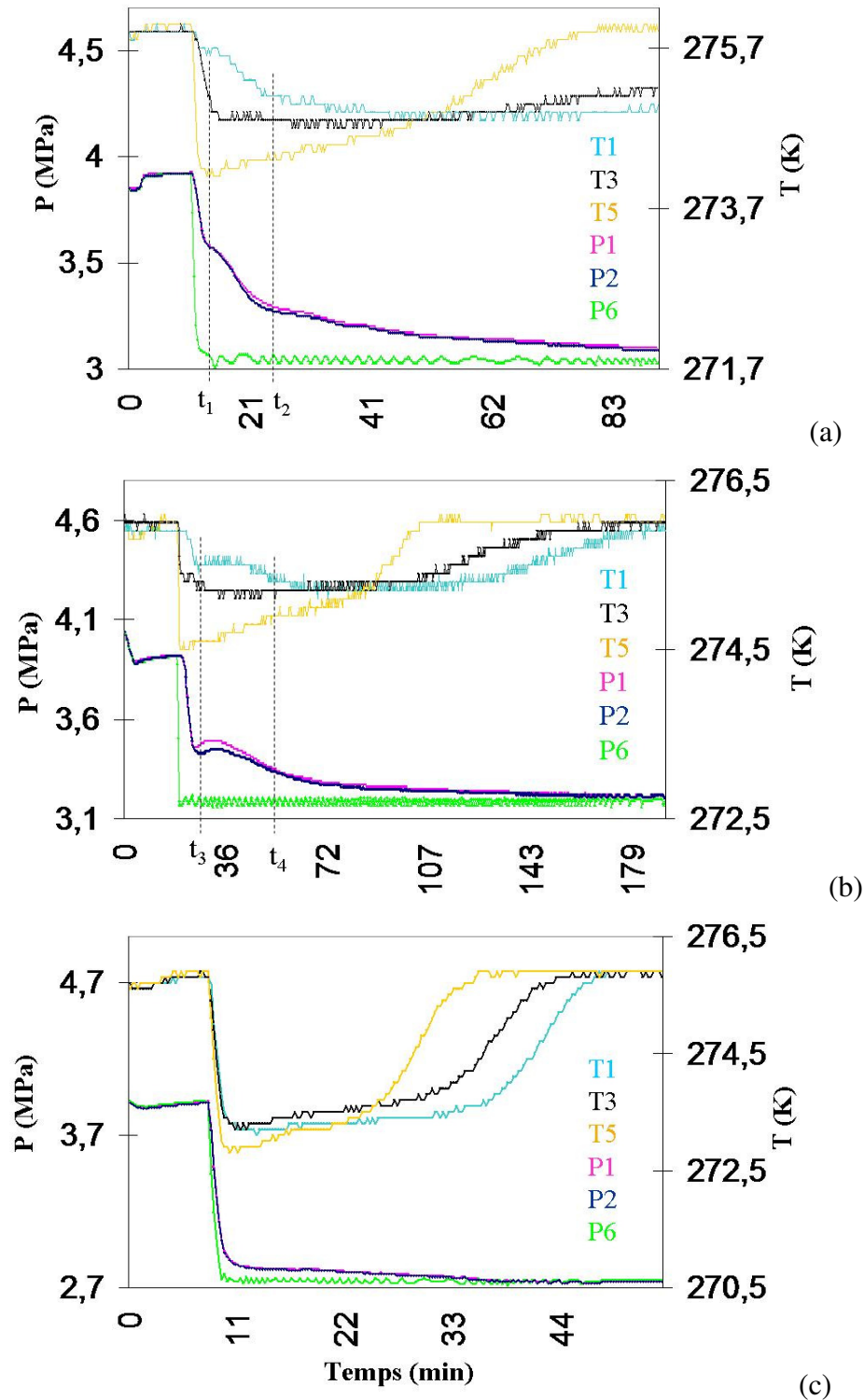


Figure 8.15 – Evolution de la pression et de la température dans le système au cours de la dissociation (microbilles type 3)

(a) $\Delta P_m = 0,55$ MPa, $S_w^{init} = 0,7$ / (b) $\Delta P_m = 0,4$ MPa, $S_w^{init} = 0,65$

(c) $\Delta P_m = 0,85$ MPa, $S_w^{init} = 0,425$

Pour des saturations initiales en eau S_w^{init} supérieures à 0,5, le décalage entre les températures après la dépressurisation s'accroît. Suite à la dépressurisation, la température $T5$ diminue instantanément jusqu'à une valeur inférieure à $T_{eq}(P_d)$. Ceci peut s'expliquer par l'addition de deux effets: la diminution de température due à la détente du méthane et celle due à la dissociation des hydrates (réaction endothermique) qui débute. La température $T3$ diminue ensuite jusqu'à la température d'équilibre $T_{eq}(P_d)$. Intéressons-nous plus précisément et conjointement à l'évolution de la température $T1$ et de la pression $P2$ (pression au niveau de la sonde qui donne la température $T1$, Cf. figure 6.2).

Sur la figure 8.15 (a), entre la dépressurisation et l'instant t_1 , la pression $P2$ diminue rapidement jusqu'à la pression d'équilibre (pour la température donnée des parois), la température évolue peu. Après une courte stabilisation à la pression d'équilibre, la pression $P2$ diminue de nouveau, les hydrates commencent ainsi à se dissocier: la température $T1$ diminue nettement entre l'instant t_1 et l'instant t_2 , caractérisant le début de la dissociation des hydrates. A l'instant t_2 , la dissociation est en cours, du méthane gazeux et de l'eau liquide sont libérés dans le milieu poreux et engendrent un transfert de masse de plus en plus difficile. La pente de la pression $P2$ diminue nettement, le milieu poreux est saturé de méthane et d'eau qui gênent l'écoulement diphasique. Par conséquent la dissociation est moins rapide et la pente de la température suit la même diminution (moins d'hydrates se dissocient et abaissent donc de façon moindre la température du système, la température $T1$ ne descend pas jusqu'à la valeur $T_{eq}(P_d)$). Par la suite, l'écoulement diphasique (la décroissance de la pression $P2$) limite la dissociation et donc la température $T1$: lorsque la pression $P2$ diminue, la quantité d'hydrates qui se dissocient augmente et engendre donc un abaissement de la température $T1$.

Concernant la figure 8.15 (b), un retour à l'équilibre du système est constaté du fait de la dissociation des hydrates: à l'instant t_3 , les hydrates se dissocient à l'extrémité droite du dispositif (température $T1$ en nette baisse et pression $P2$ inférieure à la pression d'équilibre), la libération du méthane et de l'eau suite à cette dissociation engendre une remontée de la pression dans le système ($P1$ et $P2$) jusqu'à la pression d'équilibre (le milieu poreux est saturé, le transfert de masse est limitant), la réaction de dissociation est donc bloquée (la température $T1$ remonte légèrement et se stabilise, plus aucun hydrate ne se dissocie). La dissociation des hydrates ne reprend qu'à partir du moment où la pression $P2$ diminue de nouveau. A ce moment là, la température $T1$ diminue lentement jusqu'à la valeur $T_{eq}(P_d)$ selon l'intensité de l'écoulement diphasique au sein du milieu poreux (t_4 sur la figure 8.15 (b)).

Des gradients de température longitudinaux apparaissent donc bien au sein de la matrice poreuse au cours de la dissociation en lien avec les gradients de pression. Ces gradients de

température caractérisent bien une dissociation non plus à cœur rétrécissant mais à cœur et longueur rétrécissant.

Un point important reste à aborder: l'influence des paramètres (et donc de ces gradients) sur la cinétique de dissociation des hydrates sédimentaires.

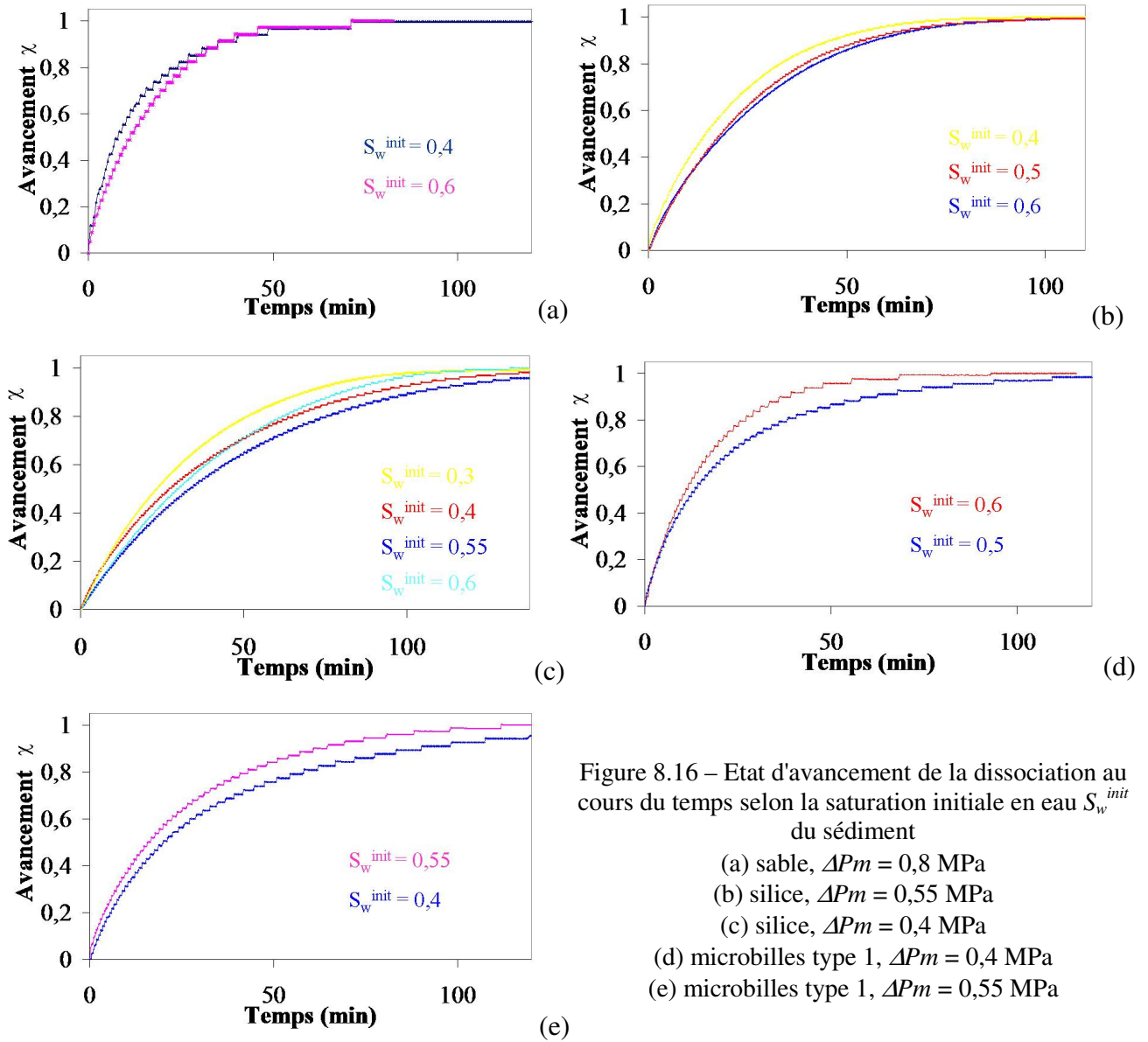
8.3.2.7 Influence de la saturation en eau initiale S_w^{init} du sédiment sur la cinétique

Cette saturation S_w^{init} traduit implicitement le niveau de saturation de la matrice sédimentaire en hydrates de méthane au début de la réaction de dissociation d'où la quantité d'hydrates à dissocier. Plus la saturation est élevée, plus la quantité d'hydrates de méthane formés est importante, plus le milieu poreux est saturé et plus la perméabilité K de la carotte sédimentaire en début de réaction est faible.

L'étude de l'impact de la saturation S_w^{init} sur la cinétique de dissociation permet ainsi de mieux maîtriser les mécanismes de dissociation des hydrates et de comprendre le rôle de la perméabilité du système sur la cinétique. Les figures présentées ci-dessous (8.16, 8.17 et 8.18) présentent l'état d'avancement χ de la dissociation au cours du temps pour les cinq sédiments utilisés et pour des saturations initiales en eau S_w^{init} variables.

Les résultats obtenus pour les sédiments tels que le sable, la silice et les microbilles de verre de type 1 confirment les conclusions ébauchées dans le paragraphe précédent selon lesquelles la dissociation des hydrates sédimentaires est entièrement gouvernée par les transferts de chaleur.

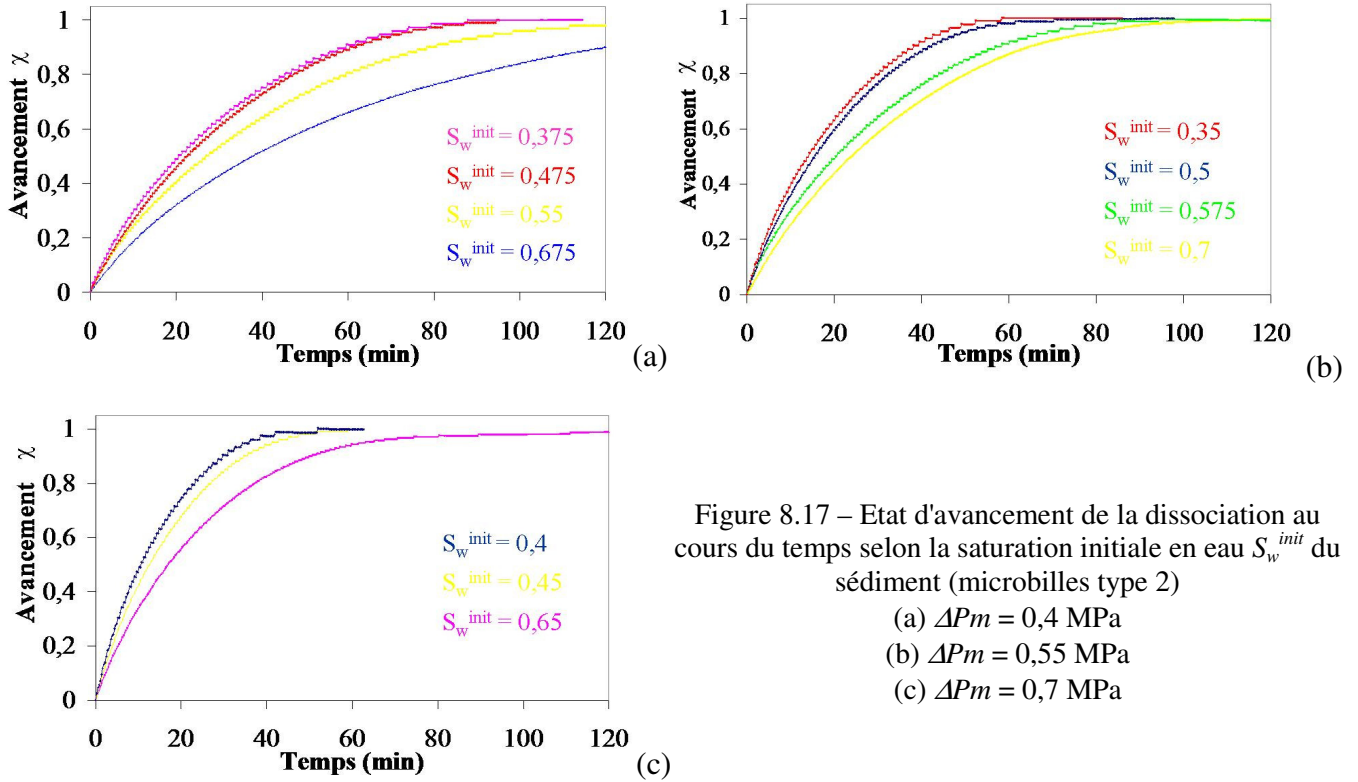
Dans le cas d'une matrice sédimentaire en sable, la cinétique de dissociation n'évolue pas (ou très peu) lorsque la saturation S_w^{init} varie (figure 8.16 (a)). Une conclusion identique peut être formulée à partir des courbes pour une matrice sédimentaire en silice (figure 8.16 (b)/(c)). En effet, pour un tel sédiment, soit la cinétique de dissociation n'évolue que très peu lorsque S_w^{init} varie (figure (b)), ou bien alors l'évolution de la cinétique selon S_w^{init} est chaotique (figure (c)). Pour un système où les transferts de masse ne jouent aucun rôle et où la perméabilité du milieu n'a aucune influence, il semble logique que la saturation initiale en eau S_w^{init} ne fasse pas ralentir la cinétique de dissociation des hydrates sédimentaires.



Le phénomène inverse est même observé pour une matrice sédimentaire en microbilles de verre de type 1 (figure 8.16 (d)/(e)). L'augmentation de la saturation initiale en eau du sédiment S_w^{init} amène à une cinétique plus rapide pour la dissociation. Cela s'explique par une conductivité thermique de l'eau et des hydrates de méthane bien supérieures à celle du méthane gazeux: la réaction de dissociation étant gouvernée par le transfert de chaleur radial, une augmentation de la quantité d'eau (donc d'hydrates) dans le système engendre une hausse de sa conductivité thermique, permet alors une conduction accrue de la chaleur et accélère ainsi la dissociation. Cette caractéristique confirme la conclusion selon laquelle la dissociation est totalement gouvernée par le transfert de chaleur radial pour des sédiments de perméabilités absolues K_0 supérieures à 10^{-11} m^2 .

Pour les sédiments de perméabilité absolue inférieure, la saturation initiale en eau S_w^{init} est au contraire un paramètre clé de la cinétique de dissociation.

Concernant la matrice sédimentaire de microbilles de verre de type 2, les résultats obtenus confirment les premières conclusions sur la naissance d'un écoulement diphasique au sein du milieu poreux (Cf. 8.3.2.5) et une corrélation directe peut être établie entre l'apparition des gradients de pression et l'influence de la saturation S_w^{init} sur la cinétique de dissociation.



Des gradients de pression apparaissent au cours de la dissociation pour une saturation initiale en eau S_w^{init} supérieure à 0,5 (Cf. 8.3.2.5). L'étude de l'impact de la saturation S_w^{init} sur la cinétique permet de conclure sur un rôle notable de cette saturation au-delà de cette même valeur seuil. En effet, pour des saturations S_w^{init} inférieures ou égales à 0,5 et quelque soit la force motrice ΔPm appliquée au système, la cinétique de dissociation (l'état d'avancement au cours du temps) semble indépendante de cette saturation (figure 8.17): sur la figure (a), la cinétique est équivalente à la fois pour une saturation S_w^{init} égale à 0,375 et pour une égale à 0,475.

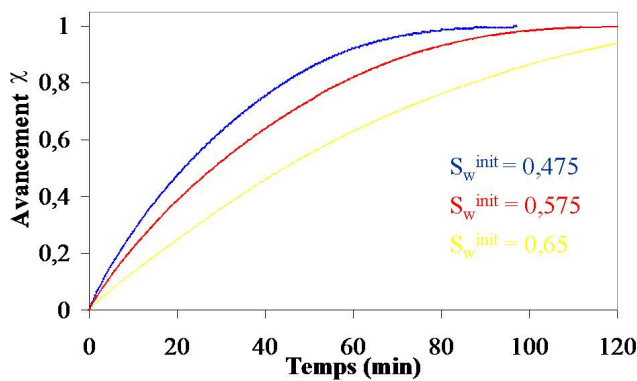
A contrario, dès que la saturation initiale en eau S_w^{init} est supérieure à 0,5, l'état d'avancement de la dissociation au cours du temps évolue nettement. L'augmentation de ce paramètre provoque une diminution de la cinétique de dissociation pour toute force motrice ΔPm (figure 8.17). La quantité d'eau introduite dans le sédiment augmentant, celle des hydrates formés suit

la même évolution; en conséquence la perméabilité globale K du système sédimentaire diminue. Des gradients de pression de plus en plus importants vont apparaître au sein du milieu poreux. Les transferts de masse (l'écoulement diphasique) sont ralentis par la faible perméabilité du système et ralentissent donc la réaction de dissociation.

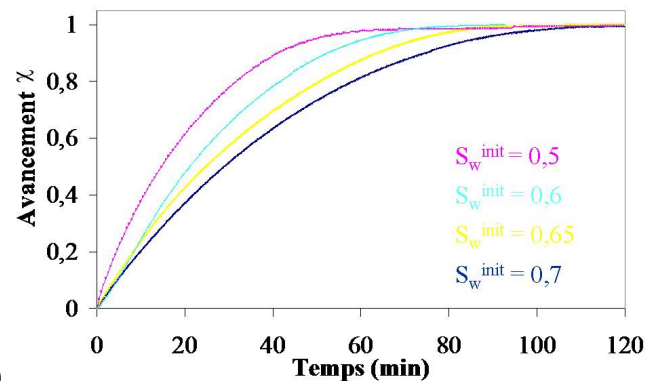
Ces résultats expérimentaux confirment les premières conclusions sur la dissociation des hydrates de méthane dans un tel sédiment: la présence de gradients de pression au sein de la matrice poreuse engendre un ralentissement de la réaction de dissociation et pour de telles matrices sédimentaires la dissociation semble gouvernée par les transferts de masse.

Logiquement, la diminution de la perméabilité absolue K_0 de la matrice sédimentaire dans laquelle les hydrates se forment et se dissocient accentue cette gouvernance des transferts de masse pour la dissociation et donc l'influence de la saturation initiale en eau S_w^{init} sur la cinétique de dissociation (figure 8.18).

Dans le cas d'une matrice sédimentaire en microbilles de verre de type 3, la notion de valeur "seuil" n'existe pas pour l'influence de la saturation en eau S_w^{init} sur la cinétique. Quelle que soit la force motrice ΔP_m appliquée à la carotte sédimentaire et l'ordre de grandeur de la saturation S_w^{init} , une augmentation de S_w^{init} influe directement sur la réaction de dissociation en la ralentissant. Si la saturation initiale en eau S_w^{init} devient supérieure à 0,65, la réaction de dissociation est totalement gouvernée par les transferts de masse et l'écoulement diphasique au cœur du milieu poreux. La perméabilité globale K de la carotte sédimentaire saturée en hydrates de méthane devient ainsi le seul paramètre influant sur la cinétique de dissociation.



(a)



(b)

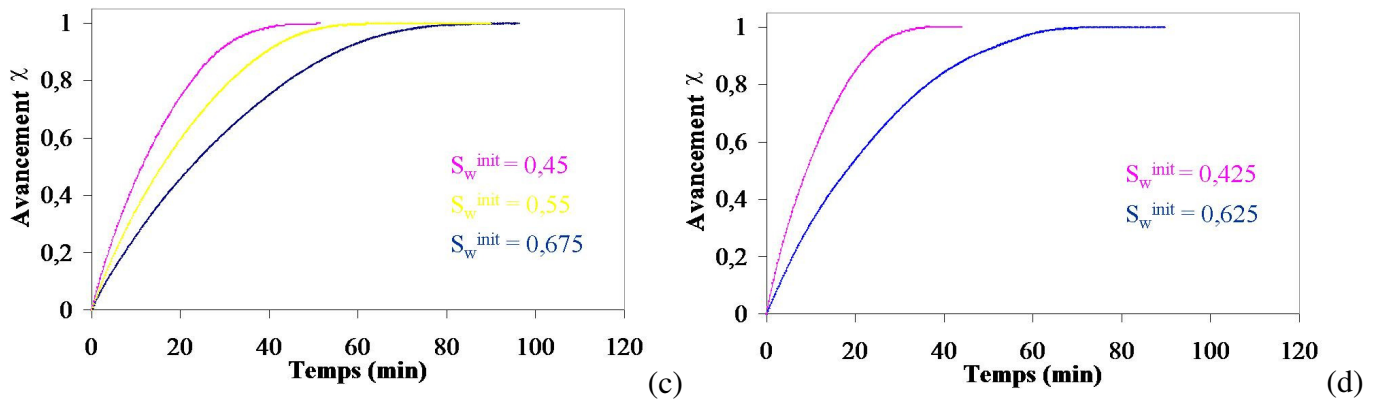


Figure 8.18 – Etat d'avancement de la dissociation au cours du temps selon la saturation initiale en eau S_w^{init} du sédiment (microbilles type 2)
 (a) $\Delta Pm = 0,4$ MPa, (b) $\Delta Pm = 0,55$ MPa, (c) $\Delta Pm = 0,7$ MPa, (d) $\Delta Pm = 0,85$ MPa

8.3.2.8 Influence de la perméabilité absolue K_0 du sédiment

La matrice sédimentaire et ses caractéristiques sont des paramètres dont il faut tenir compte au cours de la dissociation des hydrates de méthane sédimentaires afin de prévoir ou d'expliquer les variations de cinétique de dissociation. Cependant, tous les sédiments n'impliquent pas les mêmes variations et ne sont pas sensibles aux mêmes paramètres.

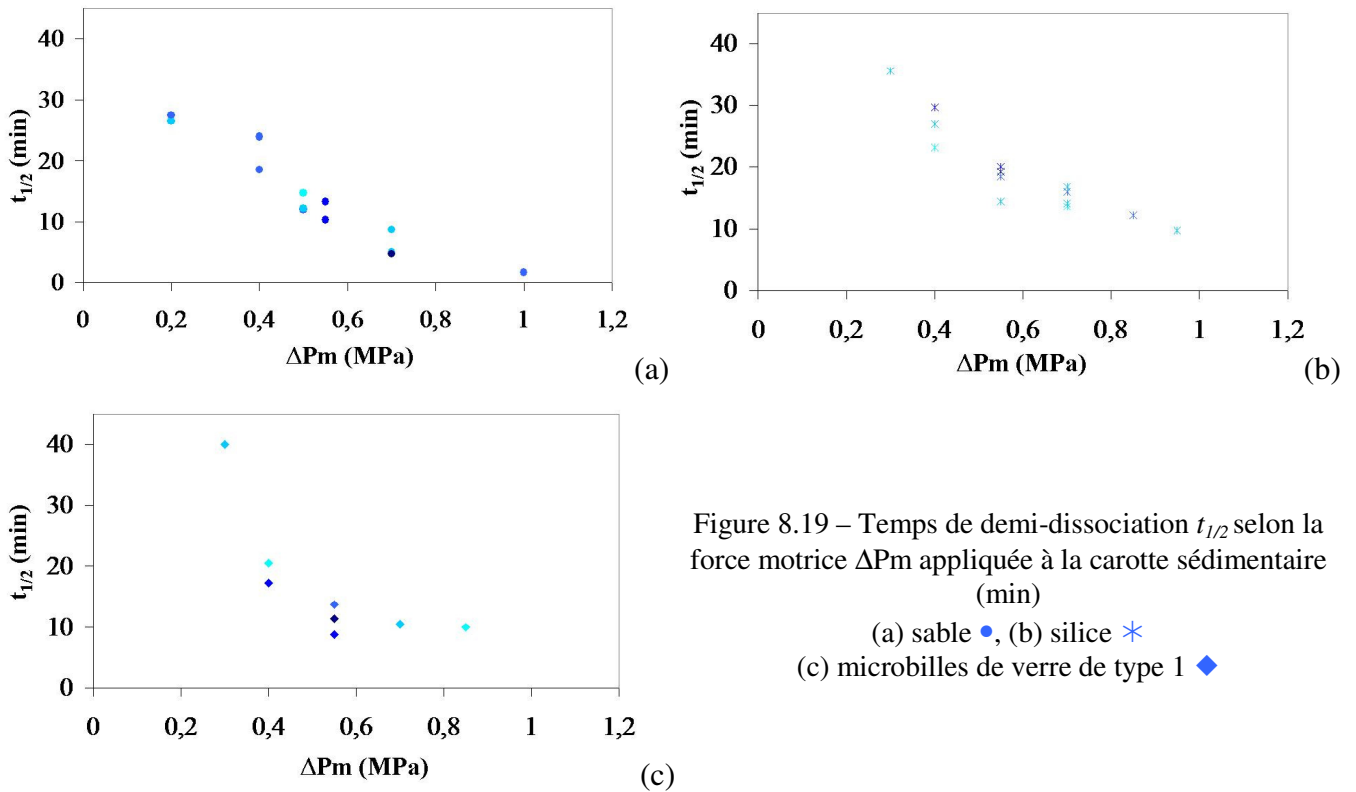
Les figures suivantes (8.19, 8.20 et 8.21) présentent le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ en fonction de la force motrice ΔPm appliquée à la carotte sédimentaire au moment de la dépressurisation. Dans ce paragraphe, on considère le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ et non le temps de dissociation par souci de précision. En effet, la fin de la dissociation étant très lente et difficile à cibler précisément, la solution de considérer $t_{1/2}$ afin de limiter les erreurs de mesures apparaît comme adéquate et adaptée à l'étude.

Chacune de ces figures présente les points expérimentaux obtenus pour des systèmes dont la saturation initiale en eau S_w^{init} variait (entre 0,35 "bleu turquoise" et 0,7 "bleu foncé"). Plus le point s'éclaircit, plus la saturation S_w^{init} est faible.

La dissociation des hydrates dans des matrices sédimentaires telles que le sable, la silice et les microbilles de verre de type 1 est gouvernée par les transferts de chaleur (Cf. partie 8). La pression reste uniforme dans toute la carotte sédimentaire au cours de la dissociation, uniquement un gradient de température radial prend place au cœur du milieu poreux (gradient caractéristique d'un transfert de chaleur radial de la paroi extérieure vers le cœur de la carotte).

Le temps de demi-dissociation des hydrates de méthane sédimentaires varie nettement selon la force motrice ΔPm (figure 8.19). La variation de $t_{1/2}$ ne suit pas de loi linéaire (une

régression donne une courbe et non une droite). La courbe expérimentale s'apparente à une courbe "exponentielle inversée": $t_{1/2}$ croît de façon exponentielle lorsque ΔP_m diminue. La variation de la saturation initiale en eau S_w^{init} n'a pas d'impact sur la cinétique de dissociation pour ces trois types de sédiment. Quelle que soit la saturation initiale en eau S_w^{init} du sédiment, le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ expérimental est toujours le même pour une force motrice ΔP_m donnée. Ce constat confirme bien l'idée qu'aucun écoulement diphasique notable ne se crée au cours de la dissociation et que la dissociation n'est en aucun cas limitée par un transfert massique. Enfin, l'effet de la conductivité thermique sur la cinétique de dissociation est clairement mis en évidence sur ces courbes: la courbe de la figure (a) est nettement plus basse que la courbe de la figure (b), ce qui traduit bien le fait que pour une taille de grains donnée l'augmentation de la conductivité thermique engendre une accélération de la dissociation des hydrates de méthane.



Un écoulement diphasique au sein du milieu poreux naît pour des sédiments de perméabilité plus faible et, dans ce cas, engendre une modification de la cinétique de dissociation. Pour un système composé de microbilles de verre de type 2, des gradients de pression peuvent apparaître au cours de la dissociation (Cf. 8.3.2.5), un transfert de masse peut influencer sur la cinétique pour une saturation initiale en eau S_w^{init} élevée (Cf. 8.3.2.6). Cette conclusion se confirme à la vue de la variation de $t_{1/2}$ selon la saturation S_w^{init} et la force ΔP_m (figure 8.20).

Contrairement aux figures précédentes, la saturation S_w^{init} joue un rôle prédominant sur l'évolution de $t_{1/2}$. La courbe d'évolution de $t_{1/2}$ est toujours de type "exponentielle inversée". Cependant plus la saturation S_w^{init} est élevée, plus la courbe "monte" sur la graphique (figure 8.20). Le rôle de "frein à la dissociation" de la saturation S_w^{init} est clairement illustré ici et sur la figure 8.21.

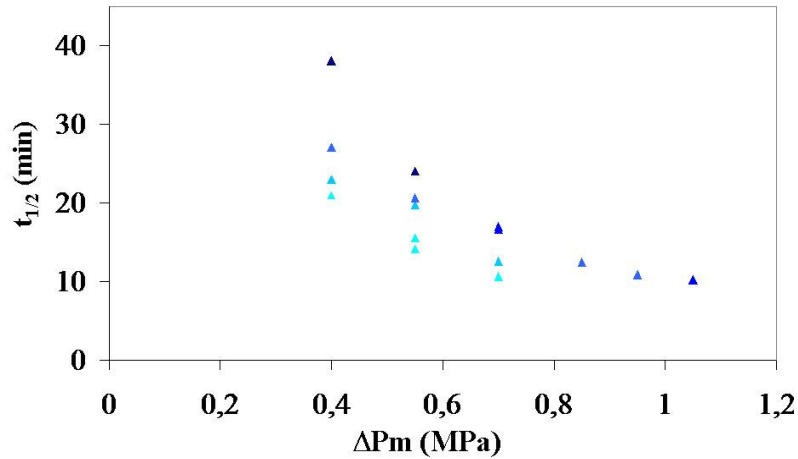


Figure 8.20 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ selon la force motrice ΔPm appliquée à une carotte sédimentaire en microbilles de verre de type 2 (min)
(▲ points expérimentaux)

En effet, pour une carotte sédimentaire composée de microbilles de verre de type 3, cette même caractéristique existe pour l'évolution du temps de demi-dissociation en fonction de la saturation S_w^{init} et de la force motrice ΔPm . Plus la saturation S_w^{init} est élevée, plus la pente de la courbe est forte (figure 8.20). Ce résultat s'explique par une réaction de dissociation gouvernée par les transferts de masse et donc une cinétique de dissociation sensible à la perméabilité du milieu et à sa saturation. La saturation S_w^{init} joue un rôle prédominant sur la cinétique; ainsi, pour une force motrice ΔPm donnée, le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ peut passer du simple au double en cas de variation de S_w^{init} : pour ΔPm égal à 0,4 MPa, $t_{1/2}$ passe de 21,5 min à 44,5 min tandis que S_w^{init} passe de 0,475 à 0,65 (l'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de S_w^{init} suit également une loi exponentielle). Cette dépendance se traduit nettement pour des forces motrices ΔPm faibles. Pour une force motrice élevée ($> 0,8$ MPa), la courbe d'évolution de $t_{1/2}$ s'aplanit: l'évolution du temps de demi-dissociation reste faible (une augmentation de la force motrice n'a que peu d'impact sur la cinétique de dissociation).

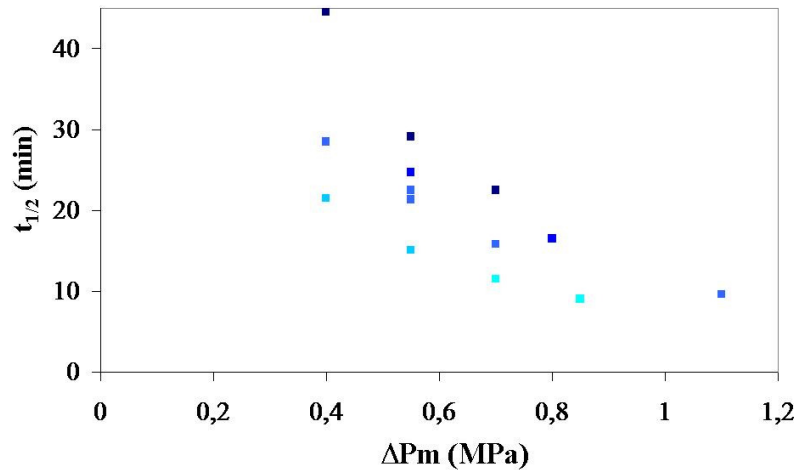


Figure 8.21 – Temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ selon la force motrice ΔP_m appliquée à une carotte sédimentaire en microbilles de verre de type 3 (min) (■ points expérimentaux)

Afin de visualiser clairement l'influence de la matrice sédimentaire sur la cinétique de dissociation des hydrates de méthane, un comparatif des courbes d'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de ΔP_m pour les différents sédiments est effectué. Pour cela, et afin de comparer ce qui est comparable, une saturation initiale en eau S_w^{init} est fixée et uniquement les points expérimentaux obtenus pour cette saturation sont tracés (pour la figure 8.22, les points donnés sont obtenus avec une saturation S_w^{init} égale à 0,7).

La figure 8.22 donne une vision globale de l'effet des caractéristiques de la matrice sédimentaire (perméabilité absolue K_0 , conductivité thermique λ_s) sur la cinétique de dissociation des hydrates de méthane sédimentaires :

- pour une perméabilité absolue donnée, influence de la conductivité thermique λ_s sur la cinétique de dissociation; pour une force motrice élevée ($> 0,8$ MPa) et pour ce type de sédiment, uniquement l'augmentation de la conductivité thermique permet de diminuer le temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ (transfert de chaleur limitant).
- pour une conductivité thermique donnée et des perméabilités absolues supérieures à 5.10^{-12} m^2 , pas de dépendance entre la perméabilité absolue du sédiment et le temps de demi-dissociation (la courbe pour la silice et celle pour les microbilles de verre sont relativement proches bien que les perméabilités de ces deux sédiments soient nettement différentes).
- pour une conductivité thermique donnée et des sédiments dont la perméabilité est inférieure à 5.10^{-12} m^2 , influence de la perméabilité absolue du sédiment et de la

saturation initiale en eau S_w^{init} sur le temps de demi-dissociation (translation de la courbe vers " le haut et la droite" pour une perméabilité de plus en plus faible).

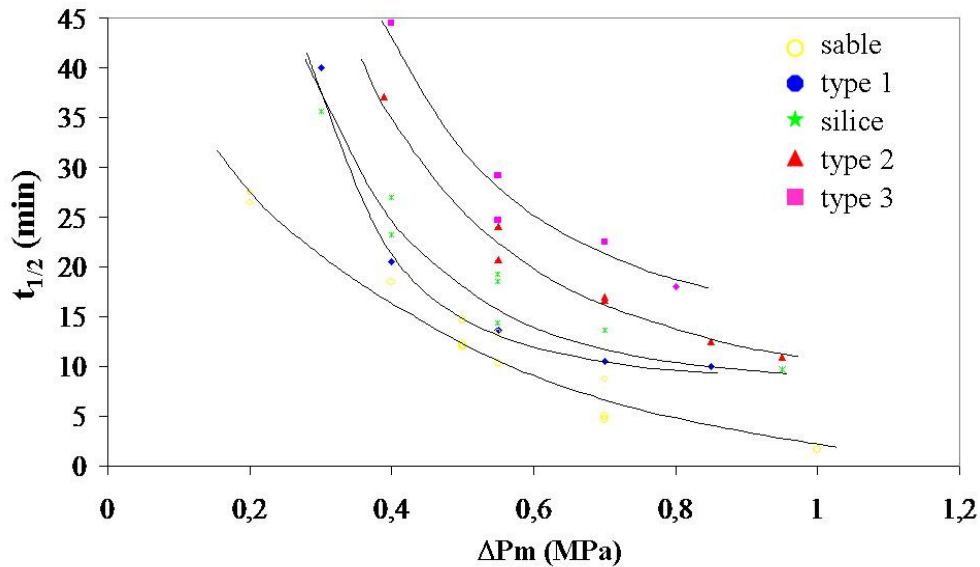


Figure 8.22 – Comparatif de l'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de ΔPm pour les cinq types de sédiment utilisés (- régression)

8.3.2.9 Influence de la glace

Le dernier point de l'étude paramétrique est de conclure quant à l'influence de la glace sur la cinétique de dissociation: joue-t-elle un rôle d'inhibiteur, de ralentisseur ou d'accélérateur de la réaction de dissociation ?

Afin de pouvoir répondre à cette question, des expériences de dissociation d'hydrates de méthane sédimentaires sont menées pour lesquelles la pression de dissociation P_d choisie est telle que la température d'équilibre des hydrates $T_{eq}(P_d)$ pour cette pression est inférieure à 273 K. Lors de la dissociation des hydrates, l'eau libérée sera à l'état solide dans le système.

Pour une carotte sédimentaire en sable, la cinétique de dissociation ne semble pas évoluer en présence de glace (figure 8.23). Cette figure présente l'état d'avancement de la réaction au cours du temps pour quatre systèmes distincts. Les deux carottes sédimentaires auxquelles une force motrice ΔPm égale à 0,7 est appliquée ont une cinétique de dissociation équivalente bien que de la glace se forme dans l'une d'elles au cours de la réaction de dissociation des hydrates (la saturation initiale en eau S_w^{init} différente entre les deux systèmes ne jouent aucun rôle sur la cinétique, Cf. 8.3.2.6, il ne peut y avoir de phénomène de compensation). La même conclusion est obtenue pour deux carottes sédimentaires soumises à une force motrice ΔPm égale à 0,5. La glace ne perturbe pas la dissociation des hydrates sédimentaires.

L'hypothèse avancée par (Peters. ,2000) selon laquelle l'apparition de glace favorise la dissociation des hydrates (la diffusivité thermique de la glace étant supérieure à celle de l'eau) est contredite par ces résultats expérimentaux.

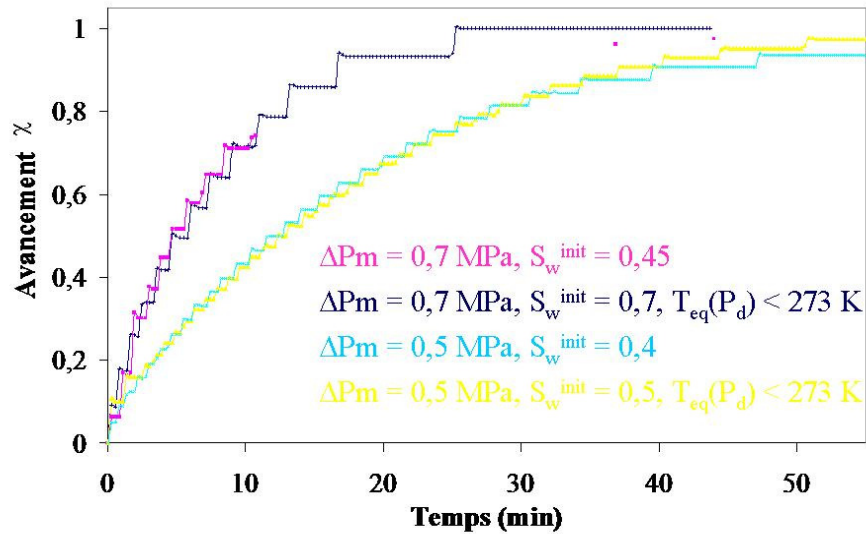


Figure 8.23 – Etat d'avancement de la dissociation au cours du temps en présence de glace (sable)

Les systèmes sédimentaires étudiés admettent une réaction de dissociation des hydrates gouvernée par le transfert de chaleur radial: pouvons-nous étendre cette conclusion sur le rôle de la glace à une carotte sédimentaire de perméabilité plus faible ?

Des expériences similaires ont donc été menées pour une matrice sédimentaire en microbilles de verre de type 3. La figure 8.24 présente l'état d'avancement χ de la dissociation au cours du temps pour deux systèmes ayant cependant une saturation initiale en eau S_w^{init} identique (égale à 0,5): le premier est soumis à une force motrice ΔP_m égale à 1,1 MPa et de la glace se forme au cours de la dissociation, le second est soumis à une force motrice ΔP_m de 0,85 MPa. D'après les conclusions du paragraphe 8.3.2.1, le premier système devrait logiquement admettre une cinétique de dissociation plus grande que celle du second système. Les résultats expérimentaux présentés ici font état d'une cinétique de dissociation identique pour les deux systèmes. Cette contradiction s'explique par le fait que la glace a tendance à ralentir la dissociation des hydrates sédimentaires dans de tel milieu poreux. En effet, pour ce type de sédiment, la dissociation est gouvernée par les transferts de masse et dépend donc de l'écoulement diphasique dans le milieu poreux. La glace, se formant suite à la libération de l'eau par dissociation des hydrates, ralentit l'écoulement par une diminution de la perméabilité globale K du système (la glace peut réduire les sections des pores voire bloquer le passage

entre deux pores). Si l'écoulement diphasique est perturbé et ralenti, la dissociation des hydrates au cœur de la matrice sédimentaire le sera également.

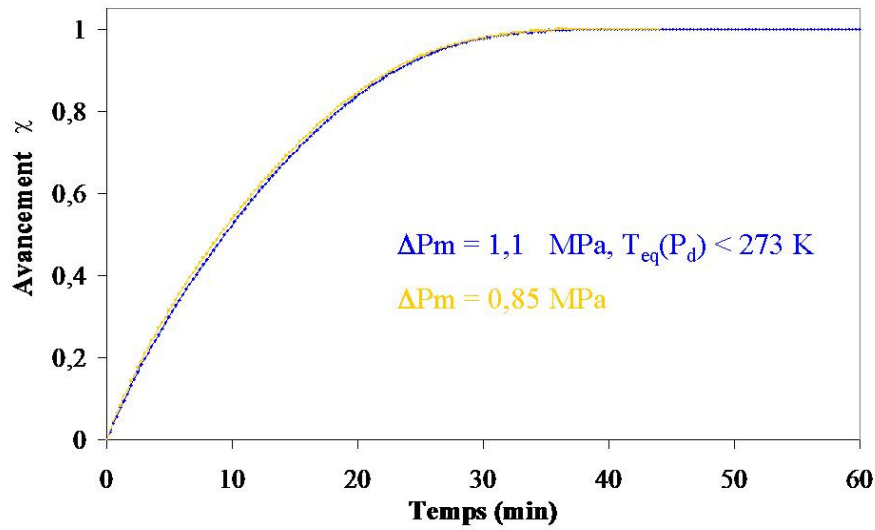


Figure 8.24 – Etat d'avancement de la dissociation au cours du temps en présence de glace (microbilles type 3, $S_w^{init} = 0,5$)

La présence de glace au cours de la dissociation des hydrates n'a pas les mêmes conséquences pour toutes les matrices sédimentaires. Ainsi, dans le cas d'une dissociation gouvernée par les transferts de chaleur, l'apparition de glace ne modifie pas la réaction alors que dans le cas d'une dissociation gouvernée par les transferts de masse cette apparition ralentit nettement la dissociation.

IV

Discussion

9 Modèle / Expérience

Cette dernière partie a pour objectif de comparer les résultats numériques et ceux obtenus expérimentalement.

L'étude numérique présentée précédemment a permis de cibler les paramètres clés de la dissociation des hydrates sédimentaires ainsi que leur champ d'action et de dimensionner un dispositif expérimental. Les différentes expériences menées au cours de l'étude ont permis de conclure quant à l'influence de multiples paramètres sur la cinétique de dissociation de carottes sédimentaires partiellement saturées en hydrates de méthane.

Qu'en est-il si nous comparons les résultats obtenus numériquement et ceux observés expérimentalement ?

Avant toute comparaison, une conversion des résultats est nécessaire. En effet, expérimentalement, la saturation initiale en eau S_w^{init} est considérée tandis que, numériquement, la saturation initiale en hydrates S_h^0 sert de condition initiale. Une conversion de la grandeur S_w^{init} est effectuée afin de pouvoir comparer des courbes entre elles dont les conditions initiales sont bien équivalentes : la multiplication de S_w^{init} par le taux de conversion expérimental d'eau en hydrates (calculé pour chaque expérience à l'aide d'un bilan matière entre la masse d'eau introduite dans le sédiment et la quantité de méthane récupérée dans le ballast, Cf. 8.1.1) permet d'obtenir la saturation initiale en hydrates S_h^{init} pour chaque expérience. La différence entre S_w^{init} et S_h^{init} correspond à la saturation initiale en eau S_l^0 (définie dans le modèle numérique).

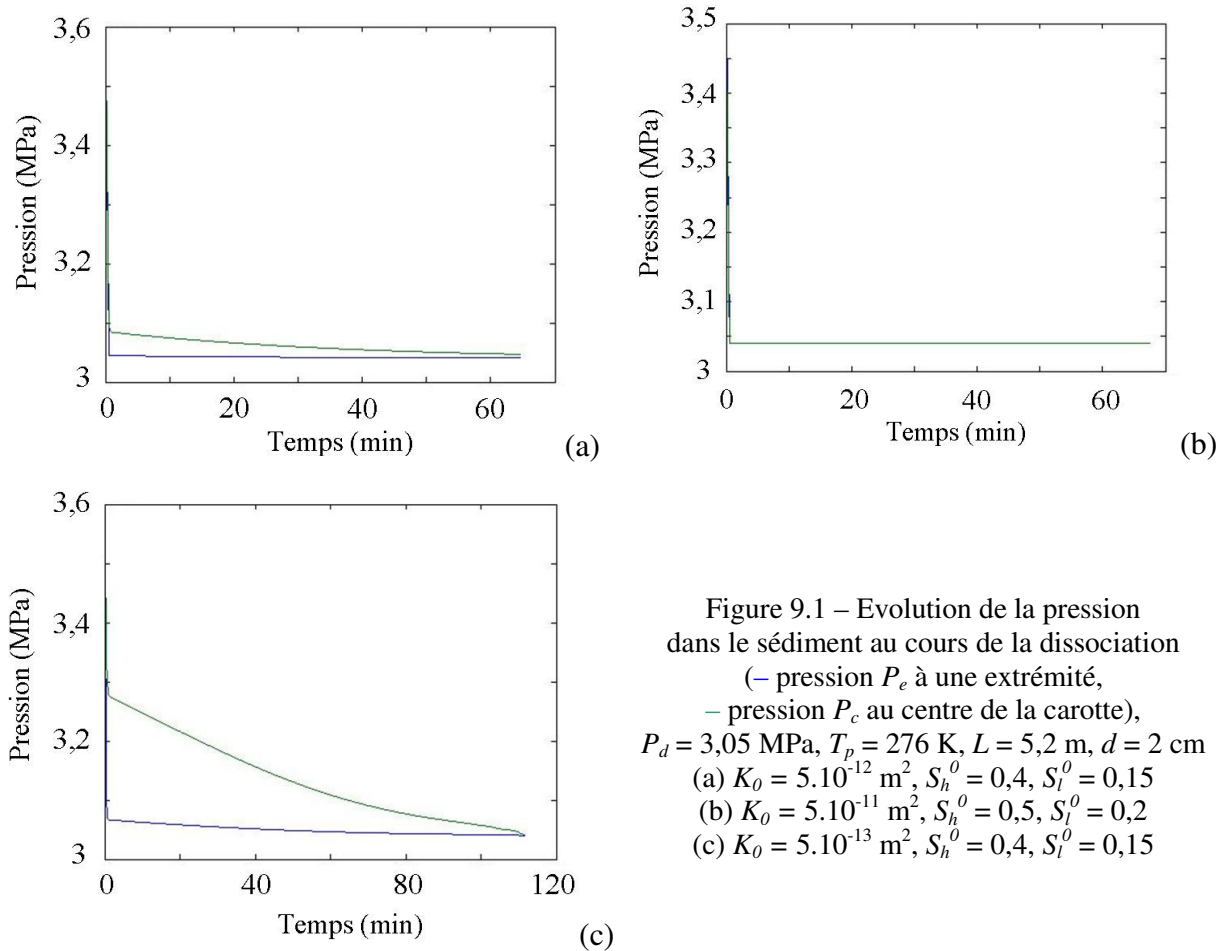
9.1 Gradients de pression

Au cours de la dissociation de la carotte partiellement saturée en hydrates de méthane, des gradients de pression peuvent apparaître au sein même du sédiment pour des perméabilités absolues K_0 du sédiment suffisamment faibles ou pour des saturations initiales en hydrates S_h^0 suffisamment élevées. Ainsi, selon les cas, la dissociation des hydrates sédimentaires est gouvernée soit par le transfert de chaleur radial soit par le transfert de masse longitudinal.

Expérimentalement, l'apparition des gradients de pression a lieu pour des perméabilités absolues du sédiment K_0 de l'ordre de 5.10^{-12} m^2 et pour des saturations initiales en eau S_w^{init}

supérieures à 0,7 ou, après conversion, pour des saturations initiales en hydrates S_h^{init} supérieures à 0,5 (dans le cas d'une carotte de 5,2 m de longueur, 2 x 2,6 m, et de 2 cm de diamètre). Pour des perméabilités K_0 plus faibles, des gradients de pression se créent quelque soit la saturation initiale en eau S_w^{init} (donc quelle que soit la saturation initiale en hydrates S_h^{init}). Pour des perméabilités K_0 plus grandes, la pression reste uniforme dans tout le sédiment et égale à la pression de dissociation P_d .

Numériquement, les mêmes résultats sont obtenus : la présence notable de gradients de pression est effective pour des perméabilités K_0 de l'ordre de 5.10^{-12} m^2 et des saturations initiales S_h^0 supérieures à 0,5 (figure 9.1(a)). Pour des perméabilités absolues K_0 supérieures ou des saturations S_h^0 inférieures, la pression est uniforme dans tout le sédiment (figure 9.1(b)). Pour des perméabilités absolues K_0 inférieures à 5.10^{-12} m^2 , les gradients de pression au cœur du sédiment et au cours de la dissociation sont de plus en plus accentués (figure 9.1(c)).



Une même transition (pour une perméabilité absolue K_0 et des saturations équivalentes) est donc observable numériquement et expérimentalement. Ainsi, dans le cas d'une dissociation

gouvernée par le transfert de chaleur radial, le modèle numérique et les résultats expérimentaux montrent bien l'uniformité de la pression au cœur du sédiment au cours de la dissociation; une telle correspondance entre les résultats pour les gradients de pression (de façon quantitative) est-elle observée dans le cas d'une dissociation gouvernée par le transfert de masse ?

Les figures 9.2 et 9.3 présentent conjointement l'évolution expérimentale et numérique de la pression en deux points distincts de la carotte sédimentaire (pression P_e à une extrémité et pression P_c au centre) durant la dissociation des hydrates sédimentaires (pour des carottes de mêmes taille, état initial et conditions de dissociation). La pression P_e correspond à la pression P6 et la pression P_c à la pression P1 du dispositif expérimental (Cf. figure 6.2).

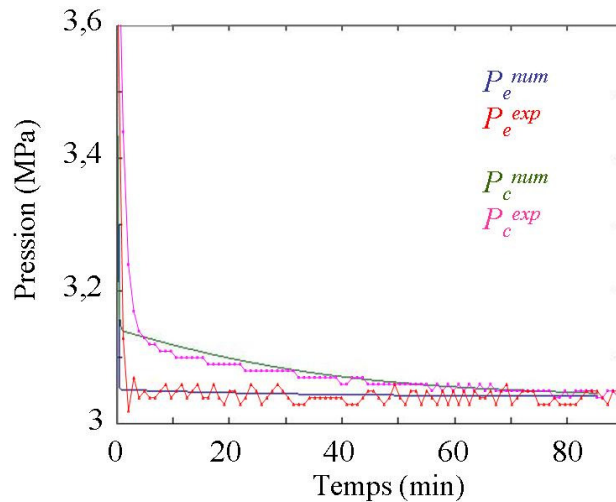


Figure 9.2 – Evolution de la pression dans le sédiment au cours de la dissociation
 $P_d = 3,05 \text{ MPa}$, $T_p = 276 \text{ K}$, $K_0 = 5.10^{-12} \text{ m}^2$, $S_h^{0,init} = 0,5$, $S_l^0 = S_w^{init} = 0,2$
 (– numérique, -- expérimentale)

Une très bonne équivalence entre les résultats numériques et ceux expérimentaux est donc obtenue: les gradients de pression au cours de la dissociation sont comparables de même que la diminution de la pression P_c au cours du temps.

Sur la figure 9.3, la pression expérimentale au centre de la carotte sédimentaire P_c^{exp} est supérieure à la pression P_c^{mod} au cours des premières minutes de la dissociation. Cette différence peut s'expliquer par une hétérogénéité de la carotte sédimentaire (suite à la formation des hydrates de méthane) et donc par l'existence de zones plus saturées que prévu qui provoquent ces surpressions temporaires.

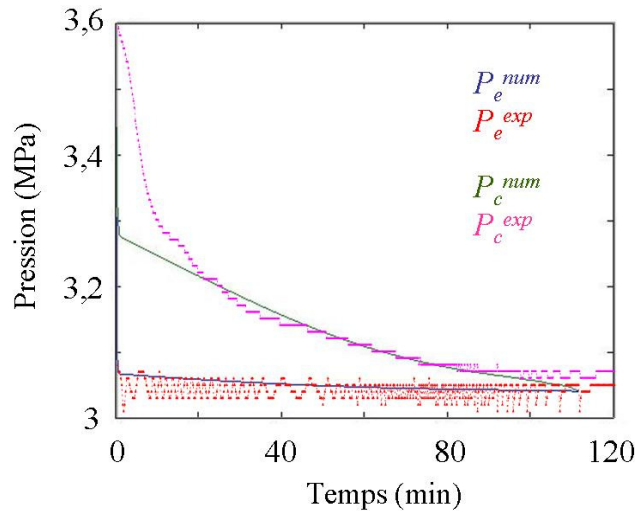


Figure 9.3 – Evolution de la pression dans le sédiment au cours de la dissociation
 $P_d = 3,05 \text{ MPa}$, $T_p = 276 \text{ K}$, $K_0 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$, $S_h^{0,init} = 0,4$, $S_l^0 = S_w^{init} = 0,15$
 (– numérique, --- expérimentale)

Les résultats obtenus à l'aide du modèle numérique confirment la présence de gradients de pression au cours de la dissociation et concordent bien avec les mesures effectuées sur le dispositif expérimental. Ainsi, suite à cette conclusion, un point capital reste à vérifier: les cinétiques de dissociation expérimentale et numérique concordent-elles également ou non ?

9.2 Cinétique de dissociation

La perméabilité absolue K_0 et la conductivité thermique λ_s du sédiment, la saturation initiale en hydrates $S_h^{0,init}$, celle en eau $S_l^0 = S_w^{init}$ et la force motrice ΔP_m appliquée à la carotte sédimentaire sont autant de paramètres qui influent sur la cinétique de dissociation des hydrates sédimentaires. Expérimentalement, l'influence de ces paramètres a été mise en évidence et explicitée.

Une comparaison de l'état d'avancement expérimental et numérique de la dissociation est présentée à l'aide des figures ci-dessous (9.4, 9.5, 9.6, 9.7 et 9.8). Sur chacune de ces figures, deux courbes sont tracées :

- l'état d'avancement expérimental de la dissociation en fonction du temps, extrait des courbes présentées dans le chapitre précédent (courbe bleue)
- l'état d'avancement numérique de la dissociation en fonction du temps, avec des conditions initiales et des conditions aux limites équivalentes à celles de l'expérience (courbe orange)

Les courbes expérimentales (et donc numériques) sont choisies afin d'obtenir un panel représentatif des différents types de dissociation des hydrates sédimentaires.

La figure 9.4 présente l'état d'avancement de la dissociation d'une carotte sédimentaire de type 3. La dissociation est alors une dissociation gouvernée par les transferts de masse.

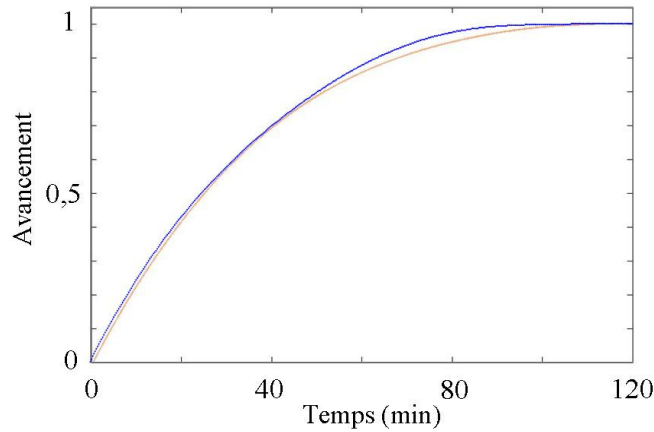


Figure 9.4 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, sédiment type 3, $K_0 = 5.10^{-13} \text{ m}^2$, $P_d = 3,05 \text{ MPa}$, $T_p = 276 \text{ K}$,
 $S_h^{0,init} = 0,42$, $S_l^0 = S_w^{init} = 0,13$
 (— numérique, — expérimentale)

Dans le cas présenté sur la figure 9.5, la dissociation des hydrates sédimentaires est toujours gouvernée par les transferts de masse longitudinaux.

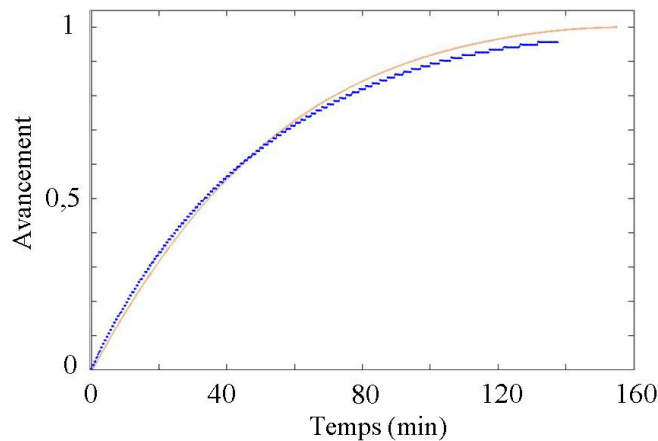


Figure 9.5 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, sédiment type 2, $K_0 = 5.10^{-12} \text{ m}^2$, $P_d = 3,2 \text{ MPa}$, $T_p = 276 \text{ K}$,
 $S_h^{0,init} = 0,49$, $S_l^0 = S_w^{init} = 0,16$
 (— numérique, — expérimentale)

Les figures suivantes présentent l'état d'avancement pour des dissociations gouvernées par le transfert de chaleur radial (Cf. conditions initiales et aux limites).

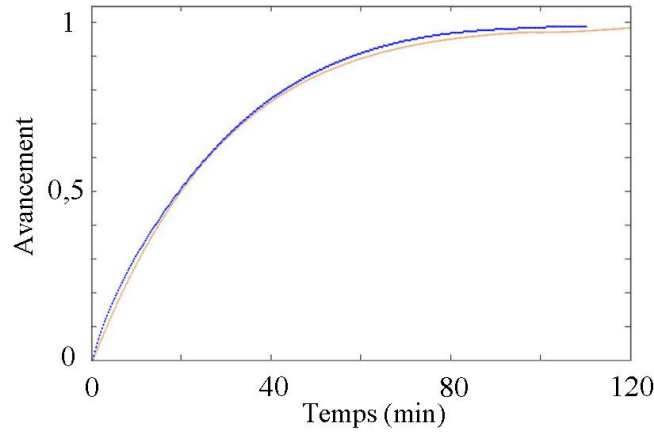


Figure 9.6 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, silice, $K_0 = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, $P_d = 3,05 \text{ MPa}$, $T_p = 276 \text{ K}$, $S_h^{0,init} = 0,5$, $S_l^0 = S_w^{init} = 0,1$ (— numérique, — expérimentale)

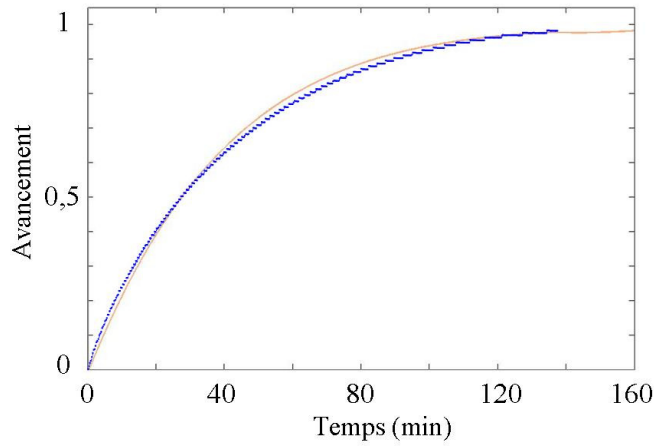


Figure 9.7 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, silice, $K_0 = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, $P_d = 3,2 \text{ MPa}$, $T_p = 276 \text{ K}$, $S_h^{0,init} = 0,28$, $S_l^0 = S_w^{init} = 0,12$ (— numérique, — expérimentale)

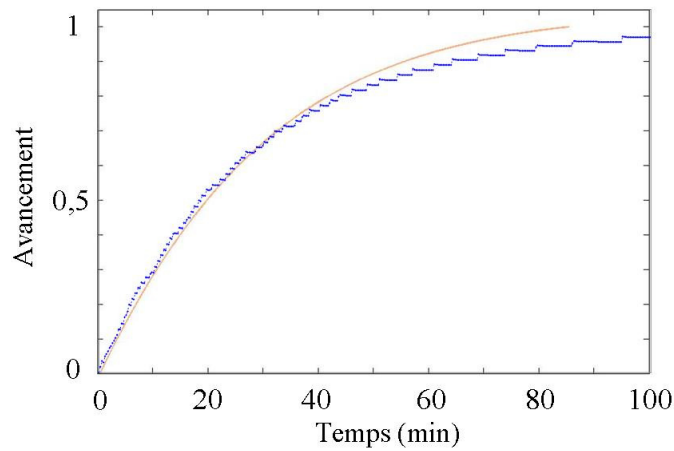


Figure 9.8 – Etat d'avancement de la dissociation des hydrates sédimentaires, sable russe, $K_0 = 4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, $P_d = 3,2 \text{ MPa}$, $T_p = 276 \text{ K}$, $S_h^{0,init} = 0,42$, $S_l^0 = S_w^{init} = 0,18$ (— numérique, — expérimentale)

Quelles que soient les conditions initiales ainsi que celles aux limites (type de sédiment, température, saturations et pression de dissociation), les résultats numériques sont très proches de ceux obtenus expérimentalement. Les mêmes types de courbes sont obtenus dans les deux cas: une cinétique de dissociation forte suite à la dépressurisation qui ralentit au cours du temps. Un petit écart est notable dans le cas du sable russe au niveau de la fin de la réaction de dissociation.

Le tableau 9.1 présente l'écart entre les temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ expérimentaux et numériques selon le type de sédiment utilisé et la force motrice appliquée à la carotte pour dissocier les hydrates sédimentaires. Pour chaque type de sédiment utilisé dans la partie expérimentale, les résultats pour quatre forces motrices ΔP_m sont donnés dans ce tableau. L'écart (donné en %) est calculé tel que

$$\text{Ecart} = |t_{1/2}^{exp} - t_{1/2}^{num}| / t_{1/2}^{exp}$$

	ΔP_m (MPa)	$t_{1/2}^{exp}$ (min)	$t_{1/2}^{num}$ (min)	Ecart (%)
Sable	0,36	18,5	20	8,1
	0,51	13	13,8	6,2
	0,66	8	8,5	6,3
	0,81	5,5	6,1	10,9
Silice	0,36	31,5	31	1,6
	0,51	19	19,7	3,7
	0,66	15	15,9	6,0
	0,81	11	12	9,1
Type 1	0,36	31,5	29	7,9
	0,51	15	17	13,3
	0,66	12	13,5	12,5
	0,81	10	11	10,0
Type 2	0,36	40	39,1	2,3
	0,51	27	27,5	1,9
	0,66	18	18,4	2,2
	0,81	13,5	13,6	0,7
Type 3	0,36	50	50,6	1,2
	0,51	32,5	32,2	0,9
	0,66	23	23,7	3,0
	0,81	18	18,4	2,2

Tableau 9.1 – Ecart entre les temps de demi-dissociation expérimentaux et numériques selon le type de sédiment et la force motrice ΔP_m

De façon générale, l'écart entre les résultats numériques et ceux expérimentaux est égal ou inférieur à 10 %. Pour les sédiments de type 2 et 3, l'écart entre ces résultats est très faible. Les écarts maximums observés sont obtenus dans le cas de sédiment de type 1 ou du sable.

9.3 Limites du modèle

Un parallèle entre le type de dissociation et l'écart entre les résultats numériques et expérimentaux peut être effectué. En effet, dans le tableau 9.1, la meilleure correspondance entre les temps de demi-dissociation $t_{1/2}$ numériques et expérimentaux est obtenue dans le cas d'une dissociation clairement gouvernée par les transferts de masse (sédiment de type 2 et 3). En revanche, des écarts plus notables et conséquents (> 5%) apparaissent pour des dissociations gouvernées par le transfert de chaleur (sable et sédiment de type 1). Une limite du modèle numérique - développé dans le paragraphe 4 - apparaît ici, à travers ces observations, pour le transfert thermique radial; deux explications peuvent être avancées: soit la modélisation de ce transfert thermique n'est pas suffisamment « fine » et fidèle à la réalité soit le transfert thermique radial n'est pas le seul phénomène à intervenir dans ce type de dissociation. Les résultats expérimentaux nous amènent à penser que, même si la conduction thermique n'est pas le seul phénomène physique mis en jeu au cours de cette réaction, il a un impact prépondérant sur la cinétique de la réaction de dissociation. L'explication la plus probable de cet écart à l'expérimentation réside donc dans la modélisation des paramètres de la conduction thermique. Le choix du modèle géométrique pour le calcul de la conductivité thermique globale du système (Cf. 4.2.2.2), bien que le plus réaliste et le plus proche des données de champ, n'est pas entièrement satisfaisant. D'autre part, la conductivité des hydrates utilisée dans cette expression est un paramètre déterminé de façon expérimentale comportant donc une certaine marge d'erreur. Ces points sont autant de pistes de réflexion pour une éventuelle évolution des modèles de dissociation des hydrates sédimentaires.

Conclusion

1 Résumé

L'objectif premier de ce projet était l'étude - la plus complète possible - de la dissociation des hydrates sédimentaires et de sa cinétique. Pour mener à bien ce travail, les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu au cours de cette dissociation ainsi que les paramètres influant dessus ont été étudiés et pris en compte. Afin d'obtenir une vision globale de cette réaction de dissociation, le projet comporte deux volets bien distincts : une approche numérique *via* un modèle de dissociation des hydrates sédimentaires et la mise en place d'un dispositif expérimental de dissociation de carottes sédimentaires partiellement saturées en hydrates de méthane.

Tout d'abord, une étude théorique et numérique du phénomène de dissociation des hydrates de méthane au sein d'un milieu poreux a donc été menée afin de mieux connaître et appréhender les phénomènes gouvernant cette réaction. Le modèle numérique développé dans cette étude est basé sur la conservation de certaines grandeurs au cours de la réaction de dissociation. Ainsi, les équations principales de ce modèle sont les équations de conservation de la matière (eau, méthane, hydrate) et de conservation énergétique (selon l'hypothèse d'un équilibre thermique local). Au sein de ces équations, on retrouve les équations de Darcy pour un écoulement diphasique (avec introduction des perméabilités relatives) au sein d'un milieu poreux ainsi que l'expression d'une conductivité thermique globale. On aboutit donc à un modèle 2D de dissociation des hydrates sédimentaires couplant transfert thermique et transfert de masse. Les résultats numériques obtenus ont permis de mettre en évidence les gradients de température et de pression au sein du milieu poreux. Il s'est donc avéré que pour des sédiments suffisamment imperméables (ou des carottes sédimentaires suffisamment longues) un écoulement diphasique prenait place au sein du milieu poreux au cours de la dissociation et influait sur la cinétique de la réaction. Une transition entre deux types de dissociation - une gouvernée par les transferts de chaleur et une par les transferts de masse - a été remarquée et ciblée. La perméabilité absolue K_0 du sédiment ainsi que sa conductivité thermique λ_s sont apparus comme les deux paramètres clés de la dissociation des hydrates sédimentaires. La conclusion de cette partie fut le dimensionnement d'un dispositif expérimental de dissociation d'hydrates sédimentaires.

Ce dispositif est composé de différentes zones régulées en température *via* une double paroi, d'un système d'alimentation en méthane, d'un système d'évacuation vers l'atmosphère et enfin d'une électrovanne et d'un ballast. Son principe est le suivant: les zones, remplies de sédiment mouillé, sont pressurisées afin de permettre la formation des hydrates de méthane. Une fois la

formation terminée, une dissociation par dépressurisation est menée, l'électrovanne permet le maintien de la pression (à une valeur constante P_d) au cours de la réaction de dissociation et la récupération du méthane (suite à la dissociation des hydrates) au sein d'un ballast. La cinétique de la réaction peut ainsi être suivie précisément. Pour les différentes expériences menées, cinq populations distinctes de sédiment ont été utilisées. Un réglage des paramètres a été effectué afin d'optimiser la formation et la dissociation des hydrates au sein du milieu poreux (une saturation initiale en eau et une force motrice maximums sont définies).

A la lecture des résultats expérimentaux, la formation d'hydrates semble être favorisée par la diminution de la perméabilité; en effet, conjointement à cette diminution, le temps de formation diminue, les pics exothermiques augmentent de même que les chutes de pression caractéristiques de la formation d'hydrates. L'augmentation de la conductivité thermique du sédiment λ_s ne semble pas influencer sur la cinétique de formation.

Concernant la dissociation des hydrates sédimentaires, une étude paramétrique expérimentale a permis de quantifier l'influence de nombreux paramètres sur la cinétique de dissociation et de distinguer précisément deux régimes de dissociation des hydrates sédimentaires. L'augmentation de la force motrice ΔP_m et celle de la conductivité thermique λ_s du sédiment favorisent nettement la dissociation des hydrates et augmentent la cinétique de la réaction. Pour des sédiments de perméabilité absolue K_0 supérieure à 5.10^{-12} m^2 , la dissociation est une dissociation gouvernée par les transferts de chaleur et dépend donc avant tout de la conductivité thermique des constituants du système. Pour des sédiments moins perméables (dont la perméabilité K_0 est inférieure à 5.10^{-12} m^2), une dissociation toute autre prend place: un écoulement diphasique notable prend naissance dans le milieu poreux, des gradients de pression se créent au sein du sédiment, une dissociation gouvernée par les transferts de masse a donc lieu. En conséquence, l'augmentation de la saturation initiale en eau et en hydrates et la diminution de la perméabilité absolue du sédiment influent sur la cinétique en ralentissant la réaction. Un blocage temporaire de la réaction peut éventuellement avoir lieu pour des sédiments suffisamment imperméables. Enfin, la présence de glace au cours de la réaction de dissociation peut jouer des rôles bien distincts: bien que peu influente pour une dissociation gouvernée par les transferts de chaleur, elle ralentit nettement la réaction dans le cas où les transferts de masse gouvernent la dissociation des hydrates sédimentaires.

La dernière partie permet de nous rendre compte de la très bonne correspondance entre les résultats numériques et ceux expérimentaux que ce soit pour les gradients de pression présents au sein du milieu poreux ou pour l'état d'avancement de la réaction au cours du temps.

2 Perspectives

Le modèle numérique développé dans cette étude avait pour but le couplage des transferts de masse et des transferts de chaleur. Afin de quantifier ces transferts de chaleur, une conductivité thermique globale a été définie. Des limites à cette définition sont apparues au cours de la comparaison modèle/expérience. Une étude, à l'échelle microscopique, des transferts de chaleur au sein d'un milieu poreux partiellement saturé en hydrates de méthane serait donc utile afin de mieux approcher ce phénomène. Une prise en compte plus précise des phénomènes microscopiques (au niveau des grains) permettrait une meilleure estimation de la cinétique de dissociation de ces hydrates.

Pour ce qui est de ce modèle numérique, on peut se demander légitimement s'il serait facilement transposable à une géométrie beaucoup plus étendue telle que celle d'un réservoir. La transition n'est pas évidente du fait notamment de la présence de nombreuses hétérogénéités dans les réservoirs telles que des fractures qui ne sont pas présentes ici. Cependant, cette approche et ces résultats donnent des points sur lesquels il est important de se pencher localement afin de garantir la validité des calculs à plus grande échelle et mettent en avant des phénomènes physiques prépondérants dans certaines conditions. Ainsi, une simplification (pour les calculs sur des géométries étendues) est envisageable en ne tenant « localement » que des phénomènes gouvernant les écoulements et la dissociation des hydrates de méthane.

Expérimentalement, les résultats nous ont permis d'obtenir une vision globale de la dissociation avec l'influence de nombreux paramètres sur sa cinétique et la distinction de deux régimes de dissociation. Un complément serait cependant intéressant à effectuer afin de confirmer ou d'étendre certaines conclusions. Des expériences avec une population de grains encore plus fins ($< 1 \mu\text{m}$) permettraient de confirmer l'influence de ces transferts de masse et de voir si la dissociation peut être bloquée localement et durablement par cette diminution locale de la perméabilité du milieu poreux. Cependant, l'utilisation de grains plus fins peut poser de nombreux problèmes expérimentaux tels qu'un taux de conversion eau/hydrates très faible et une séquestration de ces grains beaucoup plus difficile. De plus, pour de telles tailles de grains, l'hypothèse selon laquelle les pressions capillaires peuvent être négligées n'est plus valable.

Une observation directe de l'écoulement diphasique au sein du milieu poreux permettrait de mieux approcher les écoulements de fluide et de connaître précisément l'influence de l'eau.

Ainsi, l'utilisation de la tomographie à rayons X (pour de telles carottes sédimentaires en cours de dissociation) permettrait une avancée dans cette direction.

L'adimensionnement du problème (théorique et expérimental) permettrait peut être également de définir un critère plus général de transition entre deux régimes de dissociation.

Enfin, dans le but de se rapprocher le plus fidèlement possible à des cas réels, des expériences de dissociation pourraient être effectuées avec des zones sédimentaires remplies de différents types de sédiments (pour une expérience donnée). En effet, dans notre étude, nous nous sommes limités à des expériences avec des carottes remplies du même type de sédiment (le changement de sédiment n'avait lieu que d'une expérience à l'autre). Ainsi, cette hétérogénéité de sédiment permettrait de cibler les zones « freins » à la dissociation et d'éventuellement développer des procédés de limitation de ce ralentissement.

Annexes

Annexe A – Discrétisation et méthode itérative

La résolution numérique du modèle présenté dans le chapitre 4 se décompose en une étape de discrétisation et une étape de résolution itérative. De nombreuses possibilités s'offrent à nous pour chacune de ces étapes. Les méthodes choisies pour chacune d'elles sont définies de façon plus précise dans cette partie.

A.1 Méthode de discrétisation

Une méthode de type Volumes Finis (FVDM) est utilisé dans cette étude afin de discrétiser le système d'équations décrivant l'évolution du système.

A.1.1 Blocs et mailles

Dans cette méthode de discrétisation, le domaine est divisé en un réseau de blocs (Nm blocs). Chacun de ces blocs représente un volume de contrôle dans lequel les lois de conservation gouvernent. Nous reprenons la définition, donnée dans le chapitre 4, de l'interface entre deux blocs voisins I et J et les différentes notations liées à cette interface (figure A.1).

Nous noterons Neq le nombre d'équations principales par bloc. Ainsi, le système considéré est gouverné par $Nm * Neq$ ($=Nt$) équations non-linéaires.

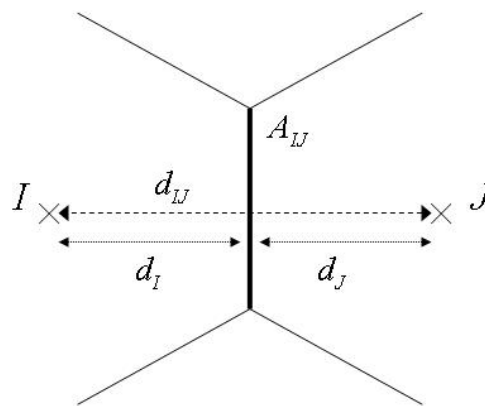


Figure A.1 – Interfaces entre deux blocs voisins I et J

A.1.2 Discrétisation des équations

Les dérivées en temps sont discrétisées à l'aide d'une méthode d'Euler rétrograde (résolution implicite qui assure la stabilité du schéma numérique). Pour un bloc I donné, la forme discrétisée générale d'une équation de conservation de la matière ou énergétique pour un volume de contrôle est la suivante

$$M_{i,I}^{t+1} - M_{i,I}^t + \Delta t \cdot \sum_J A_{IJ} G_{i,IJ}^{t+1} + \Delta t \cdot \Gamma_{i,I}^{t+1} + \Delta t \cdot S_{i,I}^{t+1} = 0 \quad (10.1)$$

avec $M_{i,I}^{t+1} - M_{i,I}^t$ le terme d'accumulation du composant i dans le bloc I durant la période Δt . $\Delta t \cdot \sum_J A_{IJ} G_{i,IJ}^{t+1}$ est le terme flux dans lequel on retrouve $G_{i,IJ}^{t+1}$ qui est le flux du composant i à l'interface IJ . On trouve une sommation dans ce terme afin de prendre en compte toutes les interfaces (frontières) du bloc I considéré. Le terme $\Delta t \cdot \Gamma_{i,I}^{t+1}$ correspond à la consommation (négative ou positive) du composant i suite à la dissociation des hydrates (la cinétique de dissociation est prise en compte dans ce terme). Enfin, le terme $\Delta t \cdot S_{i,I}^{t+1}$ est désigné comme terme source dans lequel on retrouve les conditions aux limites fixées par l'utilisateur. Le vecteur F rencontré dans l'équation (4.49) peut s'écrire sous la forme

$$F = (f_{i,j})_{\substack{i=1,\dots,Nm \\ j=1,\dots,Neq}} \quad (10.2)$$

$f_{i,j}$ correspond donc à la fonction résiduelle de la J -ème équation principale pour le bloc I . Pour chaque itération, $f_{i,j}$ est évalué à l'aide du système d'équations principales et d'une solution test u que nous pouvons écrire sous la forme

$$u = (u_{i,j})_{\substack{i=1,\dots,Nm \\ j=1,\dots,Neq}} \quad (10.3)$$

où $u_{i,j}$ correspond à la J -ème composante du vecteur solution pour le bloc I .

Afin de résoudre l'équation, il est nécessaire d'évaluer les différents termes qui la composent (terme d'accumulation, terme de cinétique de dissociation, terme source et terme flux). L'évaluation de chacun de ces termes ne présente pas la même difficulté.

Le terme d'accumulation et le terme cinétique, pour un bloc donné, ne dépendent que des conditions à l'intérieur de celui-ci. Ainsi, le terme d'accumulation se calcule simplement à l'aide du volume du bloc, des saturations en eau, en méthane et en hydrate, des densités et des énergies internes des différentes phases présentes à l'instant $t+1$ dans le bloc. Pour ce qui est du terme cinétique, il dépend entièrement des variables précédentes et de la constante cinétique de dissociation k_d (Cf. paragraphe 4.2.5).

L'évaluation du terme flux et du terme source est un peu plus compliquée du fait de la prise en compte des interactions entre les différents blocs.

A.1.2.1 Terme flux

Ce terme tient compte des interactions entre un bloc et ses voisins. Ce terme correspond à un couplage entre les différentes équations principales: on trouve dans ce terme soit un flux de matière (pour les équations de conservation de la matière) soit un flux énergétique pour la conservation énergétique). L'évaluation de ce terme flux est effectuée de façon implicite, *i.e.* à l'instant $t+I$ pour le calcul d'une solution à ce même instant.

(Heinemann et al. ,1989) et (Pruess et al. ,1999) donnent la forme discrétisée de la loi de Darcy pour le composant j dans le bloc I (de voisin le bloc J)

$$u_{j,II} = -K_{II} \left(\frac{k_{rj}}{\eta_j} \right)_{II} \left(\frac{p_{j,J} - p_{j,I}}{d_{II}} + \rho_{j,II} g \right) \quad (10.4)$$

Chacun des termes de cette équation sont calculés implicitement à l'instant $t+I$.

La mobilité relative de la phase j à l'interface II est estimée par la valeur "upstream"

$$\left(\frac{k_{rj}}{\eta_j} \right)_{II} = \begin{cases} \left(\frac{k_{rj}}{\eta_j} \right)_I & \text{si } \theta_j \geq 0 \\ \left(\frac{k_{rj}}{\eta_j} \right)_J & \text{si } \theta_j < 0 \end{cases} \quad (10.5)$$

avec θ_j la force motrice de l'écoulement pour la phase j définie par

$$\theta_j = \frac{p_{j,I} - p_{j,J}}{d_{II}} + \rho_{j,II} g \quad (10.6)$$

Le terme $\rho_{j,II}$ est défini comme la moyenne de la densité de la phase j dans le bloc I et dans le bloc J .

La perméabilité absolue à l'interface II , K_{II} , est calculée à l'aide de la moyenne harmonique entre les blocs I et J

$$K_{II} = \frac{d_{II} K_I K_J}{d_I K_J + d_J K_I} \quad (10.7)$$

les perméabilités absolues K_I et K_J , des blocs I et J , sont calculées à l'aide de l'équation (4.32).

De cette façon, et grâce à ces formules, les termes flux pour l'équation de conservation de l'eau et du méthane peuvent être évalués. Pour la conservation du méthane, une donnée manque pour son évaluation: le terme de diffusion. En effet, le méthane peut être présent dans

la phase liquide et sa diffusion au sein de cette phase est prise en compte. Ainsi, la forme discrétisée du flux de diffusion J_{IJ}^g de méthane dans la phase liquide est donnée par

$$J_{IJ}^g = D_{m,IJ} \frac{x_{l,I}^m - x_{l,J}^m}{d_{IJ}} \quad (10.8)$$

avec $D_{m,IJ}$ la diffusivité du méthane dans la phase liquide à l'interface IJ , calculée selon la loi harmonique entre les blocs I et J

$$D_{m,IJ} = \frac{d_{IJ} D_{m,I} D_{m,J}}{d_I D_{m,J} + d_J D_{m,I}} \quad (10.9)$$

où les diffusivités du méthane dans les blocs I et J , $D_{m,I}$ et $D_{m,J}$ sont calculées à l'aide de l'équation (1.28).

Concernant l'équation de conservation énergétique, le terme flux est composé d'un terme lié à la convection et d'un lié à la conduction thermique.

L'enthalpie massique de la phase j à l'interface IJ , composant du terme convectif, est calculée par une moyenne harmonique entre les blocs I et J .

La conductivité thermique λ_{IJ} est également définie à l'aide d'une loi harmonique entre I et J par la relation

$$\lambda_{IJ} = \frac{\lambda_I \lambda_J d_{IJ}}{\lambda_J d_I + \lambda_I d_J} \quad (10.10)$$

les conductivités thermiques λ_I et λ_J sont calculées grâce à l'équation (2.20).

A.1.2.2 Terme source

Les transferts de masse et de chaleur aux frontières du système sont considérés au sein de ce terme source. Selon les conditions aux limites choisies sur les deux types de frontières du système, ce terme ne sera pas composé des mêmes données.

Pour chaque composant du système, le terme source peut s'écrire sous la forme

$$\Delta t . S_{i,I}^{t+1} = \sum_{\Gamma} A_{I\Gamma} F_{i,I\Gamma}^{t+1} \quad (10.11)$$

où la sommation permet de tenir compte des flux à travers toutes les frontières extérieures du bloc I , pour un composant i donné à l'instant $t+1$. Les flux $F_{i,I\Gamma}^{t+1}$ sont fonctions des conditions aux limites posées par l'utilisateur. On peut donc y trouver la traduction d'une pression ou d'un débit connu(e), d'une température ou d'un flux thermique fixé(e).

On définit par I_I la frontière extérieure du bloc I (I_{I1} et I_{I2} si deux frontières), d'épaisseur δ_I et de surface A_{II} ; on notera d_{II} la distance entre cette frontière et le centre du bloc I (figure A.2).

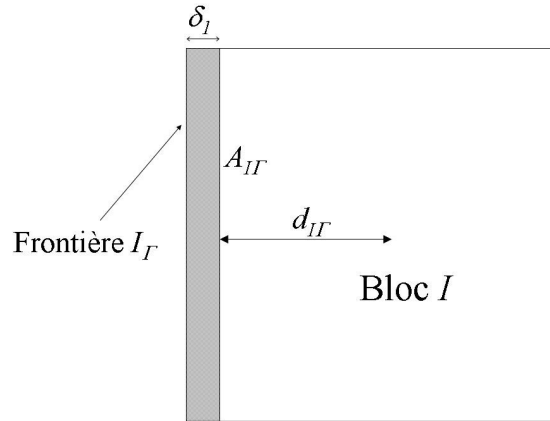


Figure A.2 – Descriptif d'une frontière

Pour l'évaluation des termes convectifs des équations (4.42) et (4.43) dans le cas d'une frontière, le calcul de la vitesse de Darcy u_j de la phase j n'est pas très intuitif. Cette vitesse est alors déterminée à partir de l'équation discrétisée (9.4) dans laquelle la perméabilité absolue à la frontière I_I prend la valeur

$$K_{I_I} = K_I \quad (10.12)$$

cette égalité découle de la moyenne harmonique des perméabilités et du fait de la perméabilité de la frontière I_I , très supérieure à celle du bloc I (ces conditions ne s'appliquent que pour les frontières libres sans parois).

La perméabilité relative de la phase j à la frontière I_I est donnée par

$$\left(\frac{k_{rj}}{\eta_j} \right)_{I_I} = \begin{cases} \left(\frac{k_{rj}}{\eta_j} \right)_I & \text{si } \theta_j \geq 0 \\ \left(\frac{S_j}{\eta_j} \right)_{I_I} & \text{si } \theta_j < 0 \end{cases} \quad (10.13)$$

où S_j désigne la saturation (fraction volumique) de la phase j et θ_j est donnée par la relation (9.6), calculée pour le bloc I et sa frontière I_I .

Dans les termes permettant de caractériser les frontières et les conditions y régnant, la conductivité thermique à l'interface est souvent utilisée. Ainsi, la conduction de chaleur à l'interface II , notée J_{II}^q , est donnée par

$$J_{II}^q = \lambda_{II} (T_I - T_I) \quad (10.14)$$

où λ_{IF} est la conductivité thermique à l'interface IG calculée à l'aide de la loi harmonique dans l'équation (9.10).

A.2 Méthode itérative

A.2.1 Présentation générale

La seconde étape de la résolution numérique du système d'équations est l'utilisation d'une méthode itérative afin de résoudre l'équation (4.49). L'algorithme de cette méthode a été donné précédemment.

L'étape clé de cette méthode est le calcul de la Jacobienne J et son préconditionnement du fait de sa taille et de ses caractéristiques. Cette matrice est définie par

$$J = \frac{\partial F}{\partial x} \quad (10.15)$$

et donc de façon matricielle par

$$J = \left(\frac{\partial f_i^{k,t+1}}{\partial x_j^{k',t+1}} \right)_{\substack{i,j=1,\dots,Nm \\ k,k'=1,\dots,Neq}} \quad (10.16)$$

avec $F_i^{k,t+1}$ la fonction résiduelle de la k -ème équation principale pour le bloc i et $x_j^{k',t+1}$ la k' -ème variable primaire pour le bloc j .

Pour le problème traité ici, le nombre d'équations principales Neq par blocs est égal à 4. La matrice Jacobienne est donc de dimension $4Nm \times 4Nm$, que nous pouvons décomposer en sous-matrices de taille $Nm \times Nm$

$$J = \begin{pmatrix} Z_{11} & \dots & Z_{1,Nm} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ Z_{Nm,1} & \dots & Z_{Nm,Nm} \end{pmatrix} \quad (10.17)$$

avec Z_{IJ} une sous-matrice de dimension 4×4 définie par (les sous-matrices Z_{IJ} sont des matrices nulles si les blocs I et J ne sont pas voisins et n'ont aucune interface en commun)

$$Z_{IJ} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_I^{1,t+1}}{\partial x_J^{1,t+1}} & \frac{\partial f_I^{1,t+1}}{\partial x_J^{2,t+1}} & \frac{\partial f_I^{1,t+1}}{\partial x_J^{3,t+1}} & \frac{\partial f_I^{1,t+1}}{\partial x_J^{4,t+1}} \\ \frac{\partial f_I^{2,t+1}}{\partial x_J^{1,t+1}} & \frac{\partial f_I^{2,t+1}}{\partial x_J^{2,t+1}} & \frac{\partial f_I^{2,t+1}}{\partial x_J^{3,t+1}} & \frac{\partial f_I^{2,t+1}}{\partial x_J^{4,t+1}} \\ \frac{\partial f_I^{3,t+1}}{\partial x_J^{1,t+1}} & \frac{\partial f_I^{3,t+1}}{\partial x_J^{2,t+1}} & \frac{\partial f_I^{3,t+1}}{\partial x_J^{3,t+1}} & \frac{\partial f_I^{3,t+1}}{\partial x_J^{4,t+1}} \\ \frac{\partial f_I^{4,t+1}}{\partial x_J^{1,t+1}} & \frac{\partial f_I^{4,t+1}}{\partial x_J^{2,t+1}} & \frac{\partial f_I^{4,t+1}}{\partial x_J^{3,t+1}} & \frac{\partial f_I^{4,t+1}}{\partial x_J^{4,t+1}} \end{pmatrix} \quad (10.18)$$

Suite à cette définition, la matrice Jacobienne J apparaît comme une matrice creuse. Pour le stockage de cette matrice au cours de la résolution et des différentes itérations, uniquement les valeurs non nulles accompagnées de leurs coordonnées matricielles (emplacement dans la matrice J) sont stockées dans une matrice, appelée « matrice stockage Jacobienne ». Ce stockage minimaliste permet une économie notable en temps de calcul.

A.2.2 Conditionnement et préconditionnement

A.2.2.1 Rappel

On considère un système linéaire $AX=B$, avec A une matrice carré inversible d'ordre n . On définit le conditionnement $K(A)$ de la matrice A , pour une norme matricielle choisie, tel que

$$K(A) = \|A\| \cdot \|A^{-1}\| \quad (10.19)$$

La matrice A est dite « bien conditionnée » si son conditionnement $K(A)$ est proche de 1. Dans le cas contraire, la matrice est mal conditionnée et dans ce cas là, de petites variations sur les données A ou B peuvent entraîner de très fortes variations sur le résultat X .

Le conditionnement apparaît comme l'outil mathématique permettant de quantifier l'instabilité numérique du système linéaire et donc de sa solution.

A.2.2.2 Méthode de préconditionnement

Le principe de préconditionnement d'une matrice A consiste à remplacer la résolution de l'équation $AX = B$ par celle du système équivalent $C^{-1}AX = C^{-1}B$. L'objectif est de trouver C^{-1} telle que $K(C^{-1}A) \ll K(A)$.

La méthode la plus utilisée et que nous utiliserons dans cette étude pour déterminer la matrice C est le préconditionnement SSOR d'Evans (Symetric Successive Over Relaxation). La matrice A se décompose sous la forme $A = D + L + L^t$ (avec L la matrice triangulaire inférieure à diagonale nulle et L^t sa transposée). La matrice de préconditionnement d'Evans est définie par

$$C = \frac{1}{w(2-w)} (D + wL) D^{-1} (D + wL)^t \quad (10.20)$$

avec $w \in]0,2[$.

La matrice C dépend donc entièrement de la matrice A . Aucun stockage supplémentaire n'est nécessaire pour cette étape.

Ainsi, afin de réduire sensiblement le nombre d'itérations et le temps de calcul, ce préconditionnement sera utilisé au cours de la méthode itérative pour la matrice Jacobienne J définie ci-dessus.

Annexe B – Post-traitement des données expérimentales

Le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 6 et présenté sur la figure 6.2 est composé de zones sédimentaires (dans lesquelles on trouve le sédiment partiellement saturé en hydrates de méthane) et de "zones mortes" (entre les zones sédimentaires).

Ces zones mortes, composées principalement de méthane libre, ont un impact sur la dissociation et sa cinétique et peuvent fausser les données expérimentales si nous n'en tenons pas compte.

B.1 Impact des zones mortes

Pour permettre la formation des hydrates de méthane dans les zones sédimentaires, le système ainsi que ces zones sont pressurisés (du méthane libre est donc présent dans tout le dispositif, le gaz est introduit en excès pour faciliter la formation). Une fois la formation des hydrates achevée et avant de commencer leur dissociation, une baisse de la pression permet de se placer dans des conditions proches de l'équilibre (des hydrates de méthane).

Suite à cette opération, la dissociation peut être amorcée. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 7, la pression à une extrémité du dispositif expérimental (capteur 6 sur la figure 6.2) est diminuée jusqu'à une valeur de consigne. Cette dépressurisation va engendrer la dissociation des hydrates de méthane, la libération de méthane libre et dissous suite à la rupture de la structure hydrate. L'électrovanne du dispositif permet de maintenir une pression constante au niveau du capteur 6. Si nous considérons que toute hausse de pression est due à la dissociation des hydrates et au relâchement de méthane libre, les données expérimentales ne nécessitent aucun retraitement. Hors, au moment de la dépressurisation, seul le méthane libre contenu à l'extrémité du dispositif est évacué, le méthane gazeux contenu dans les cinq zones mortes (quatre zones entre les cinq zones sédimentaires et une entre la zone V_{100} et le capteur de pression 1, Cf. figure 6.2) est toujours présent dans le système et participera donc à la hausse de la pression au cours du temps et du phénomène de dissociation. L'hypothèse faite ci-dessus est donc erronée et un retraitement des données expérimentales est donc nécessaire afin de ne pas tenir compte de la dépressurisation de ces zones mortes pour la cinétique de dissociation.

B.2 Méthode de correction

Cette méthode a pour but de corriger les données expérimentales (plus précisément l'évolution de la pression dans le ballast) afin de tenir compte uniquement du méthane gazeux libéré suite à la dissociation des hydrates.

Soit ΔP_1 la zone morte entre la zone sédimentaire V_{100} et le capteur 1, ΔP_2 , ΔP_3 , ΔP_4 et ΔP_5 les quatre autres zones mortes respectivement entre les zones sédimentaires V_{100} et V_{50} , V_{50} et V_{30} , V_{30} et V_{60} , V_{60} et V_{20} (Cf. figure 6.2).

La méthode consiste à modifier la variation de pression du ballast au cours du temps en lui appliquant un coefficient multiplicatif correcteur. Ces différents coefficients, un pour chaque zone morte, permettent de faire le lien entre la variation de pression dans une zone morte et la variation de pression dans le ballast. En effet, lorsque la pression diminue au sein d'une zone morte (du méthane gazeux s'en échappe), cette quantité de gaz (à la fois due à la dissociation des hydrates et à la quantité de méthane restante) participe au remplissage du ballast et à l'évolution de sa pression. Ainsi, lorsque la pression dans la zone morte ΔP_i diminue d'un facteur λ , une quantité γ de méthane libre restant de la formation pénètre dans le ballast et engendre une augmentation de pression dans le ballast d'un facteur β . Les coefficients correcteurs introduits dans cette méthode permettent de lier les paramètres λ , γ et β .

Le paramètre clé pour la détermination des coefficients correcteurs pour chaque zone morte est le volume de chacune d'elles. Jusqu'à présent, ces zones mortes ont été définies comme les volumes libres entre les différentes zones sédimentaires. Ce serait une erreur de jugement de penser que ces volumes sont les seuls disponibles pour le méthane en excès restant suite à la formation d'hydrates. En effet, les zones sédimentaires sont des milieux poreux partiellement saturés en hydrates de méthane mais représentent également des volumes disponibles (l'espace poreux non occupé par les hydrates est rempli de méthane libre restant). Pour le calcul du volume de chaque zone morte, nous ajouterons au volume libre entre deux zones sédimentaires la moitié de l'espace poreux de ces deux zones sédimentaires.

Ainsi, pour le calcul de ces coefficients correcteurs (appelés α), nous devons tenir compte de la porosité du sédiment, de la quantité d'eau introduite dans celui-ci, des caractéristiques géométriques des tubes utilisés et de la température dans ces tubes (qui influe sur la compressibilité du méthane et donc sur la quantité de méthane libre dans un volume donné).

Dans le tableau B.1, nous donnons la valeur de ces coefficients correcteurs α pour les cinq zones mortes ΔP_i et selon la quantité d'eau introduite dans le sédiment (ces coefficients permettent de faire le lien entre les paramètres λ et β , $\beta = -\alpha \cdot \lambda$). L'augmentation de pression

β dans le ballast (à cause du méthane libre restant) peut ainsi être décomptée dans les mesures expérimentales et nous arrivons donc à obtenir l'évolution de la quantité de méthane libéré par la dissociation des hydrates sédimentaires.

		Zone morte				
		ΔP_1	ΔP_2	ΔP_3	ΔP_4	ΔP_5
Fraction volumique d'eau initiale S_w^{init}	0,7	0,02321	0,02124	0,02458	0,01591	0,02197
	0,65	0,02558	0,02301	0,02649	0,01698	0,02387
	0,6	0,02795	0,02479	0,02837	0,01804	0,02576
	0,55	0,03032	0,02656	0,03026	0,01911	0,0277
	0,5	0,03269	0,02834	0,03215	0,02017	0,02956
	0,45	0,03506	0,03012	0,03404	0,02124	0,03146
	0,4	0,03743	0,03189	0,03594	0,02231	0,03336
	0,35	0,0398	0,03367	0,03783	0,02337	0,03526
	0,3	0,04217	0,03545	0,03972	0,02448	0,03716

Tableau B.1 – Coefficient correcteur α pour les différentes zones mortes et selon la fraction volumique d'eau initiale S_w^{init} dans le sédiment ($\phi = 0,37$)

Références

AHMADI, G., JI, C. AND SMITH, D.H. 2004. Numerical solution for natural gas production from methane hydrate dissociation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 41, 269-285. .

AHMADI, G., JI, C. AND SMITH, D.H. 2000. A simple model for natural gas production from hydrate decomposition. *Gas Hydrates: Challenges for the Future* 912, 420-427. .

AMYX, J.W., BASS, D.M. AND WHITING, R.L. 1960. Petroleum reservoir engineering - physical properties. McGraw-Hill Book Co., New York City.

ANDERSON, R., BURGASS, R.W., TOHIDI, B. AND ØSTERGAARD, K.K. 2001. A new experimental set-up for the study of formation and dissociation of methane hydrates in sediments. *63rd EAGE conference and Exhibition, Amsterdam, Pays-Bas*, p.567.

BEAR, J. 1972. Dynamics of fluids in porous media. Dover Publications Inc., New York.

BONDAREV, E.A., VASILIEV, V.I. AND VOEVODIN, A.F. 1988. Thermohydrodynamics of gas production and transportation systems. Novosibirsk.

BONNEFOY, O. 2005, Influence de cristaux d'hydrates de gaz ou de glace sur la perméabilité d'un milieu poreux. *Thèse ENSM-SE, Saint Etienne*.

BROOKS, A.N. AND COREY, A.T. 1964. Hydraulic properties of porous media. Hydrol Pap., Fort Collins, Colorado State University.

BUFFETT, B.A. AND ZATSEPINA, O.Y. 2000. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media. *Marine Geology* 164, 69-77.

BURSHEARS, M., O'BRIEN, T.J. AND MALONE, R.D. 1986. A multi-phase, multi-dimensionnal, variable composition simulation of gas production from a conventional gas reservoir in contact with hydrates. SPE 15246, *Unconventional gas technology symposium, Louisville, May 18-21*.

- CIRCONI, S., STERN, L.A., KIRBY, S.H., PINKSTON, J.C. AND DURHAM, W.B. 2000. Methane hydrate dissociation rates at 0.1 MPa and temperatures above 272 K. *Gas Hydrates: Challenges for the Future* 912, 544-555. .
- CIVAN, F. 2001. Scale effect on porosity and permeability: Kinetics, model, and correlation. *AIChE Journal* 47, 271-287. .
- CLARKE, M. AND BISHNOI, P.R. 2001. Determination of the activation energy and intrinsic rate constant of methane gas hydrate decomposition. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 79, 143-147. .
- CLARKE, M.A., POOLADI-DARVISH, M. AND BISHNOI, P.R. 1999. A method to predict equilibrium conditions of gas hydrate formation in porous media. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 2485-2490. .
- DAUBERT, T.E. AND DANNER, R.P. 1995. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals. Taylor & Francis, Pennsylvania.
- DAVIDSON, D.W., HANDA, Y.P., RATCLIFFE, C.I., RIPMEESTER, J.A., TSE, J.S., DAHN, J.R., LEE, F. AND CALVERT, L.D. 1986. Crystallographic Studies of Clathrate Hydrates .1. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 141, 141-149. .
- DURGUT, I. AND PARLAKTUNA, M. 1996, A numerical method for the gas production process in gas hydrate reservoirs. *2nd International Conference on Natural Gas Hydrates, Toulouse, France, June 2-6.*
- ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., DHOLABHAI, P.D. AND BISHNOI, P.R. 1987. Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates. *Chemical Engineering Science* 42, 2647-2658. .
- ERSHOV, E.D. AND YAKUSHEV, V.S. 1992. Experimental research on gas hydrate decomposition in frozen rocks. *Cold Regions Science and Technology* 20, 147-156. .
- HANDA, Y.P. 1986. Compositions, Enthalpies of Dissociation, and Heat-Capacities in the Range 85-K to 270-K for Clathrate Hydrates of Methane, Ethane, and Propane, and Enthalpy of Dissociation of Isobutane Hydrate, as Determined by a Heat-Flow Calorimeter. *Journal of Chemical Thermodynamics* 18, 915-921. .
- HEINEMANN, Z.E., BRAND, C.W., MUNKA, M. AND CHEN, Y.M. 1989. Modeling reservoir geometry with irregular grids. *Proceedings of the SPE Symposium on reservoir simulation, Houston, Feb. 6-8.*

- HENNINGES, J., SCHRÖTTER, J., ERBAS, K. AND HUENGES, E. 2002. Temperature field of the Mallik gas hydrate occurrence. Implications on phase changes and thermal properties. *GEO Technologien, Postdam*.
- HERRI, J. 1996, Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ. *Thèse ENSM-SE, Saint Etienne*.
- HOLDER, G.D., ANGERT, P.F., JOHN, V.T. AND YEN, S. 1982. A Thermodynamic Evaluation of Thermal Recovery of Gas from Hydrates in the Earth. *Journal of Petroleum Technology* 34, 1127-1132. .
- HONG, H. AND POOLADI-DARVISH, M. 2005. Simulation of depressurization for gas production from gas hydrate reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology* 44, 39-46.
- JEFFREY, G.A. 1984. Inclusion Compounds, p.135.
- JI, C., AHMADI, G. AND SMITH, D.H. 2001. Natural gas production from hydrate decomposition by depressurization. *Chemical Engineering Science* 56, 5801-5814. .
- KAMATH, V.A., HOLDER, G.D. AND ANGERT, P.F. 1984. 3 Phase Interfacial Heat-Transfer during the Dissociation of Propane Hydrates. *Chemical Engineering Science* 39, 1435-1442. .
- KIM, H.C., BISHNOI, P.R., HEIDEMANN, R.A. AND RIZVI, S.S.H. 1987. Kinetics of methane hydrate decomposition. *Chemical engineering science* 42, 1645-1653. .
- KLAUDA, J.B. AND SANDLER, S.I. 2001, Modeling gas hydrate equilibria in laboratory and natural porous media. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 4197-4208.
- KNEAFSEY, T.J., TOMUTSA, L., MORIDIS, G.J., SEOL, Y., FREIFELD, B.M., TAYLOR, C.E. AND GUPTA, A. 2006. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample. *Journal of Petroleum Science and Engineering* In Press, Corrected Proof, .
- KONO, H.O., NARASIMHAN, S., SONG, F. AND SMITH, D.H. 2002. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing. *Powder Technology* 122, 239-246. .
- KOWALSKY, M.B. AND MORIDIS, G.J. 2007. Comparison of kinetic and equilibrium reaction models in simulating gas hydrate behavior in porous media. *Energy Conversion and*

Management 48, 1850-1863. .

KOZENY, J.1927, Über kapillare leitung des wassers im boden. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* , 271-306.

KRICHEVSKY, I.R. AND KASARNOVSKY, J.S.1935, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, p.2168.

LAKE, L.W. 1988. Reservoir Description - Key to Success in Chemical-Enhanced Oil-Recovery. *ACS Symposium Series* 373, 53-79. .

LIANG, M.Y., CHEN, G.J., SUN, C.Y., YAN, L.J., LIU, J. AND MA, Q.L. 2005. Experimental and modeling study on decomposition kinetics of methane hydrates in different media. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 19034-19041. .

LV, Y.G., HUAI, X.L. AND WANG, W.W. 2006. Study on the effect of micro geometric structure on heat conduction in porous media subjected to pulse laser. *Chemical Engineering Science* 61, 5717-5725. .

LYSNE, D. 1994. Hydrate Plug Dissociation by Pressure Reduction. *International Conference on Natural Gas Hydrates* 715, 514-517. .

MAKOGON, Y.F. 1997. Hydrates of hydrocarbons. .

MAKOGON, Y.F. 1974. Hydrates of natural gas. .

MASUDA, Y., FUJINAGA, Y., NAGANAWA, S., FUJITA, K., SATO, K. AND HAYASHI, Y. 1999. Modeling and experimental studies on dissociation of methane gas hydrates in berea sandstones. *3rd International Conference on Natural Gas Hydrates, Salt Lake City, July 18-22*.

MEYER, C.A., MCCLINTOCK, R.B., SILVESTRI, G.J. AND SPENCER, R.C. 1993. ASME Steam Tables : thermodynamic and transport properties of steam. The American Society of Mechanical Engineers, New York.

MILLER, J.W.; SCHORR, G.R. AND YAWS, C.L.1976b, Heat capacities of liquids. *Chemical Engineering Science*, 83(23), 129-131.

MILLER, J.W.; MCGINLEY, J.J. AND YAWS, C.L.1976a, Thermal conductivity of liquids. *Chemical Engineering Science*, 83(23), 133-135.

- MORIDIS, G.J. AND PRUESS, K. 1998. T2SOLV: An enhanced package of solvers for the TOUGH2 family of reservoir simulation codes. *Geothermics* 27, 415-444. .
- NGUYEN HONG, D. 2005, Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières sous-marines. *Thèse ENSM-SE, Saint Etienne*.
- NICOLAS, M. 2003, Ecoulements dans les milieux poreux. Cours Université de Provence, Marseille.
- PARKER, J.C., LENHARD, R.J. AND KUPPUSAMY, T. 1987. A Parametric Model for Constitutive Properties Governing Multiphase Flow in Porous-Media. *Water Resources Research* 23, 618-624. .
- PENG, D. AND ROBINSON, D.B. 1976. New 2-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15, 59-64. .
- PETERS, D., SELIM, M.S. AND SLOAN, E.D. 2000. Hydrate dissociation in pipelines by two-sided depressurization - Experiment and model. *Gas Hydrates: Challenges for the Future* 912, 304-313. .
- PRUESS, K. AND MORIDIS, G.J. 1999, TOUGH2 User's Guide, Version 2.0. *Lawrence Berkley National Laboratory, University of California*.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. AND POLING, B.E. 1987. The properties of gases and liquids. McGraw Hill, New York.
- SAAD, Y. 2000. Iterative methods for sparse linear systems. .
- SELIM, M.S. AND SLOAN, E.D. 1989. Heat and Mass-Transfer during the Dissociation of Hydrates in Porous-Media. *AIChE Journal* 35, 1049-1052. .
- SKOVBORG, P. AND RASMUSSEN, P. 1994. A Mass-Transport Limited Model for the Growth of Methane and Ethane Gas Hydrates. *Chemical Engineering Science* 49, 1131-1143..
- SLOAN, E.D. 1998a. Gas hydrates: Review of physical. *Energy & Fuels* 12, 191-196. .
- SLOAN, E.D., Ed. 1998b. Clathrate hydrates of natural gases. Marcel Dekker, New York, 2nd Edition.

- SOAVE, G.1972, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27, 1197-1203.
- SUN, X. AND MOHANTY, K.K. 2006. Kinetic simulation of methane hydrate formation and dissociation in porous media. *Chemical Engineering Science* 61, 3476-3495. .
- SUN, X.2005, Modeling of hydrate formation and dissociation in porous media. *Thesis, Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, University of Houston*.
- SUNG, W.M., LEE, H., LEE, H. AND LEE, C. 2002. Numerical study for production performances of a methane hydrate reservoir stimulated by inhibitor injection. *Energy Sources* 24, 499-512. .
- TESTER, J.W. AND MODELL, M. 1997. Thermodynamics and its application. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River.
- TREBBLE, M.A. AND BISHNOI, P.R. 1988. Extension of the Trebble-Bishnoi Equation of State to Fluid Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 40, 1-21. .
- TRIMBLE, V. 1987. CRC Handbook of Chemistry and Physics - Weast,rc. *Scientist* 1, p.19.
- TSYPKIN, G.G. 2000. Mathematical models of gas hydrates dissociation in porous media. *Gas Hydrates: Challenges for the Future* 912, 428-436. .
- VAN DER WAALS, J.H. AND PLATTEEUW, J.C.1959, Clathrate Solutions. *Adv. Chem. Phys.*, 2(1), 1-57.
- VAN GENUCHTEN, M.T.1980, A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Science Society of America Journal*, 44, 892-898.
- VERIGIN, N.N.; KHABIBULLIN, I.L. AND KHALIKOV, G.A.1980, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 1, 174.
- WILKE, C.R. AND CHANG, P.1955, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1, 264-270.
- YAKUSHEV, V.S. AND ISTOMIN, V.A. 1991. Gas-hydrates self preservation effect. *IPC-91 Symposium, Japan*.

YANG, S.O., CHO, S.H., LEE, H. AND LEE, C.S. 2001. Measurement and prediction of phase equilibria for water plus methane in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilibria* 185, 53-63. .

YOUSIF, M.H., ABASS, H.H., SELIM, M.S. AND SLOAN, E.D. 1991. Experimental and theoretical investigation of methane gas hydrate dissociation in porous media. *SPE Reservoir Engineering*, Society of Petroleum Engineers, Houston, February.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne**

Order number : **457 GP**

Nicolas TONNET

**Dissociation of methane hydrate sediments
Coupling heat transfer / mass transfer**

Process Engineering

Key words : gas hydrate, mass transfer, heat transfer, kinetics of dissociation, porous media, permeability, experimental device, parametric study

Abstract

The production of methane gas from methane hydrate bearing sediments is a process which is considered to reach an industrial scale in the next decades.

However the first tests to recovery methane gas have appeared to be not completely fruitful, and difficult to carry out. In fact, the dissociation of methane hydrate in a porous medium is still bad known and controlled : the melting of methane hydrate involves fluids flows and heat transfer through a porous medium that properties evolves in function of the disappearance of the hydrate phase, and potential appearance of an ice phase . Mass and heat transfers can be coupled in a complex way, firstly because of the permeability changes, and secondly due to material conduction changes.

In our work, mass and heat transfers have been studied both experimentally and numerically.

A *2D* numerical model is proposed in which heat and mass transfers govern dissociation of methane hydrate. The results of simulation show us the evolution of the interfaces, and gradients of pressure and temperature. This model has been used to dimension an experimental device. Then the model has been then used to model the experimental results.

The experimental set-up consists of five cylindrical zones of same diameter (1/2 inch) but different length, for a total of 2.6 meters. Each zone is temperature and pressure controlled.

Each experiment consists firstly in crystallizing a hydrate phase in a porous media (from 65 to 75 % of the porosity). Then the material is dissociated by controlling the pressure at one side of the zone. The kinetics of dissociation is also monitored by controlling pressure in exiting ballast.

The dissociation limiting step reveals to be thermal transfer, or mass transfer depending on the initial permeability, and conductivity of the porous media. The role of ice is also identified: it reveals to be different depending on porous media properties.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : **457 GP**

Nicolas TONNET

**Dissociation des hydrates de méthane sédimentaires
Couplage transfert de chaleur / transfert de masse**

Génie des Procédés

Mots clefs : hydrates de gaz, transfert de chaleur, transfert de masse, cinétique de dissociation, milieu poreux, perméabilité, dispositif expérimental, étude paramétrique

Résumé

La production de méthane à partir des champs hydratifères des fonds océaniques est un procédé promis à se développer et à atteindre l'échelle industrielle au cours des dix prochaines années. Cependant, les premiers essais d'extraction de méthane se sont révélés infructueux et difficiles à mener. Le phénomène de dissociation des hydrates de méthane au sein d'une matrice poreuse reste mal connu et maîtrisé: la fusion des hydrates de méthane engendre des écoulements de fluide et des transferts thermiques au sein d'un milieu poreux. Les propriétés de ce milieu poreux évoluent donc avec la disparition de la phase hydrate et la présence éventuelle d'une phase glace au cours de la dissociation. Les transferts de masse et de chaleur doivent donc être couplés, afin de tenir compte premièrement du changement de la perméabilité et deuxièmement de l'évolution de la conductivité thermique du système.

Dans cette étude, les transferts de masse et de chaleur ont été étudiés numériquement et expérimentalement. Un modèle numérique *2D* est proposé dans lequel les transferts de chaleur et de masse gouvernent la dissociation des hydrates de méthane. Les résultats numériques montrent la présence de gradients de pression et de température au sein du milieu poreux et l'évolution de la frontière de dissociation selon le type de sédiment utilisé. Ce modèle est utilisé afin de dimensionner un dispositif expérimental de dissociation de carottes sédimentaires partiellement saturées en hydrates de méthane qui permet un suivi précis de la cinétique de dissociation. Le montage expérimental est composé de cinq zones cylindriques de même diamètre (1/2 inch) mais de tailles différentes (pour une longueur totale de 2,6 m). Chaque zone est contrôlée en pression et en température. Chaque expérience consiste en une cristallisation d'hydrates de méthane au sein d'un milieu poreux, puis en une dissociation de ces mêmes hydrates par une méthode de contrôle de la pression à une extrémité du dispositif. La cinétique de dissociation est étudiée par le suivi de la pression dans un ballast (situé en aval du dispositif). Les résultats obtenus, *via* une étude paramétrique, permettent de cibler les paramètres clés de la dissociation de ces hydrates sédimentaires et d'observer leur impact sur la cinétique de dissociation. Deux régimes bien distincts de dissociation sont mis en évidence et caractérisés selon les propriétés du sédiment partiellement saturé en hydrates de méthane. Le rôle de la glace au cours de la dissociation est également étudié pour ces deux types de dissociation.

Enfin, la correspondance des résultats numériques et expérimentaux est mise en évidence par comparaison de courbes de cinétique de dissociation et de courbes d'évolution de la pression au sein du milieu poreux.